

ACTA PHYSICA AUSTRIACA

UNTER MITWIRKUNG DER

ÖSTERREICHISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON

K.W. FRITZ KOHLRAUSCH UND HANS THIRRING

GRAZ

WIEN

SCHRIFTFÜHRUNG

PAUL URBAN

GRAZ

3. BAND, 4. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 41 ABBILDUNGEN

(AUSGEGEBEN IM MÄRZ 1950)



WIEN

SPRINGER-VERLAG

1950

Acta Phys. Austr.

Richtlinien für die Abfassung von Beiträgen

Allgemeines. Die Arbeit soll klar und verständlich geschrieben sein. Es ist Rücksicht auf jene Leser zu nehmen, die nicht gerade an demselben Problem arbeiten. Auch ohne übermäßige und nicht verantwortbare Breite der Darstellung kann häufig ein eingefügter kleiner Satz dem Leser eine Stunde Nachdenken ersparen. Jede Niederschrift ist ein Ringen um das richtige Wort an der richtigen Stelle. Nur den wenigsten ist es gegeben, auf den ersten Anhieb schon das Optimum an Aufbau, Gliederung und Ausdruck zu erreichen. Meist wird dies erst nach mehrfachem Umarbeiten gelingen. Diese Mühe muß der Autor auf sich nehmen. Erstens schon in seinem eigensten Interesse, um nicht monatelange Arbeit durch unweckmäßige Darstellung der Ergebnisse zu entwerfen; zweitens im Interesse der Drucklegung, da nachträgliche stilistische Verbesserungen und Veränderungen so viel Mehrarbeit für den Setzer bedeuten, daß sie, selbst wenn die Kosten dem Autor angerechnet werden, bei den heutigen Verhältnissen als untragbar bezeichnet werden müssen. Eben diese Verhältnisse machen es den Herausgebern zur unabweislichen Pflicht, Abhandlungen, die nach ihrem Dafürhalten den üblicherweise zu stellenden Anforderungen in dieser Hinsicht nicht voll entsprechen, zur Umarbeitung zurückzusenden.

Manuskripte sind entweder an die Herausgeber Prof. Dr. K. W. Fritz *Kohlrausch*, Graz, Rechbauerstraße 12, oder Prof. Dr. Hans *Thirring*, Wien IX, Strudlhofgasse 4, oder an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, zu richten.

Umfang: Obere Grenze etwa ein Druckbogen; längere Abhandlungen sind zu unterteilen.

Äußere Form: Maschinenschrift; einseitig beschriebene, fortlaufend bezifferte Blätter, linksseitig mit breitem freiem Rand.

Titelkopf: Titel der Arbeit (soll bereits unmißverständlich kennzeichnend für den behandelten Gegenstand sein). Darunter der Name des Verfassers mit ausgeschriebenem Vornamen. Darunter Angabe des Institutes, aus dem die Arbeit stammt, oder Privatanschrift des Verfassers; darunter: „Mit . . . Abbildungen.“

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

3. Band/4. Heft

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Musil, A., und Eva Schramke. Rechnerische Zerlegung der Total-Dampfdruckkurven in die Partial-Druckkurven. Teil II: Neue Methoden und deren praktische Durchführung	309
Ledinegg, E., und P. Urban. Über die Darstellung des vollständigen Systems der Eigenschwingungen beliebiger zylindrischer Hohlraumresonatoren mit horizontaler Schichtung des dielektrischen Mediums	320
Havas, P. Bemerkungen zum Zweikörperproblem der Elektrodynamik	342
Lintner, K. Wechselwirkung schneller Neutronen mit den schwersten stabilen Kernen (Bi, Pb, Tl und Hg)	352
Blau, Marietta. Möglichkeiten und Grenzen der photographischen Methode in Kernphysik und kosmischer Strahlung	384
Pringsheim, P. Über einen auffallenden Unterschied in der Aktivierbarkeit von Kalium- und Natrium-Halogenidphosphoren	396
Kreidl, N. J. Die Veränderlichkeit der optischen Eigenschaften und die Glasstruktur	405
Rona, Elizabeth. Some Aspects of Isotopic Exchange Reactions	418
Urbach, F., und Annie Urbach. Über die spontane Regression der Bromsilber-Photolyse	422
Karlik, Berta, und Fritz Kropf-Dushech. Bestimmungen des Heliumgehaltes von Steinsalzproben	448
Kohlrausch, K. W. F. Über ein natürliches System von Abschirmungskonstanten und effektiven Quantenzahlen	452
Buchbesprechungen	479

Rechnerische Zerlegung der Total-Dampfdruckkurven in die Partial-Druckkurven*).

Teil II:

Neue Methoden und deren praktische Durchführung.

Von

A. Musil und Eva Schramke.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 29. April 1948.)

1. Problemstellung.

Da alle bisher aufgezählten und in der Vorarbeit¹⁾ ausführlich diskutierten Methoden zur Ermittlung der Konstanten α_2 und α_3 entweder nicht exakt sind oder, soweit sie dies sind, sehr mühselig und zeitraubend und daher für die Bedürfnisse unserer Theorie wenig geeignet sind, mußten wir uns für das vorliegende große Versuchsmaterial von Totaldruckkurven, an denen wir unsere Theorie überprüfen können, nach exakten und dabei raschen Methoden zur Ermittlung der für unsere Betrachtungen so wichtigen „Wechselwirkungsgrößen“ α_2 und α_3 umsehen. In Zusammenarbeit mit Herrn Huber ist es nun gelungen, die Ausgleichsrechnung auf die Margulelesschen Lösungsfunktionen der Duhem-Margulelesschen Gleichung so anzuwenden, daß die Ermittlung der Partialkurven aus der Totalkurve und damit die Ermittlung der uns interessierenden thermodynamischen Aktivitäten der beiden Mischungsbestandteile mit großer Genauigkeit und ohne allzu erheblichen Rechen- und Zeitaufwand gelingt. Wir geben nun im folgenden zuerst die mit Huber ausgearbeitete strenge Methode, welche im wesentlichen in der Algebraisierung der transzendenten Margulelesschen Lösungsfunktion besteht. Ein Leser, der die viele Mathematik nicht liebt und die von uns entwickelten Formeln auf guten Glauben hinzunehmen gewillt ist, kann dieses Kapitel überschlagen und gleich mit der im späteren von uns geübten Methode beginnen, die sich erst im Verlauf der mit der strengen Methode gewon-

*) Herrn Prof. Dr. Karl Przibram zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ Teil II ist die direkte Fortsetzung der Vorarbeit (Teil I), die in dieser Zeitschrift erschienen ist. Vgl. Acta Physica Austriaca, Bd. III, 137 (1949).

nenen Rechenerfahrungen entwickelt hat. Diese Modifizierung der strengen Methode stellt ein für die mathematischen Vorkenntnisse der reinen Chemiker zugeschnittenes, vereinfachtes Rechenverfahren dar.

2. Strenge Methode.

In einer früheren Arbeit²⁾ wurden die Partial- und Totaldrucke einmal als Funktion der „Wechselwirkungsgrößen“ α_2 und α_3 und der Konzentration, das andere Mal als Funktion der für die *Henry*-schen Konstanten eines Stoffpaares maßgebenden Summen $\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} (= \ln f_1^0)$ und $\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} (= \ln f_2^0)$ herausgearbeitet. Im letzteren Falle sind also die Dampfdrucke als Funktion der „gegenseitigen Löslichkeiten“ der beiden Stoffe im *Grenzgebiet* und als Funktion der Konzentration dargestellt. Diese Darstellung wird als Ausgangsgleichung von uns benützt, wobei wir zur Algebraisierung dieser transzendenten Gleichung und für die spätere Ausgleichung folgendes Verfahren entworfen haben.

Die Grundgleichung für das Ausgleichverfahren haben wir bereits in einer früheren Arbeit²⁾ aufgestellt, u. zw. in der Form

$$P(m) = p_{1,0} \cdot \left(\frac{1+m}{2} \right) \cdot e^{-m \cdot \left(\frac{1-m}{2} \right)^2 \cdot \ln f_1^0 + (1+m) \cdot \left(\frac{1-m}{2} \right)^2 \cdot \ln f_2^0} + \\ + p_{2,0} \cdot \left(\frac{1-m}{2} \right) \cdot e^{+m \cdot \left(\frac{1+m}{2} \right)^2 \cdot \ln f_2^0 + (1-m) \cdot \left(\frac{1+m}{2} \right)^2 \cdot \ln f_1^0}, \quad (1)$$

wo $\ln f_1^0 = \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} = x$ und $\ln f_2^0 = \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} = y$ die zu berechnenden Größen sind.

Schreiben wir nun die Gleichung (1) in der Form:

$$P(m; x, y) = Q(m) \cdot e^{x \cdot a(m) + y \cdot b(m)} + R(m) \cdot e^{x \cdot d(m) + y \cdot c(m)}, \quad (1')$$

wobei der Kürze wegen $m = 2N_1 - 1^*)$ gesetzt wurde und wo mit den bekannten Größen $p_{1,0}$ und $p_{2,0}$ (für die Dampfdrucke der reinen Komponenten 1 und 2) noch die Beziehungen gelten:

$$Q(m) = \frac{p_{1,0}}{2} \cdot (1+m); \quad R(m) = \frac{p_{2,0}}{2} \cdot (1-m),$$

$$a(m) = -\frac{m}{4} \cdot (1-m)^2; \quad b(m) = \frac{1+m}{4} \cdot (1-m)^2,$$

²⁾ Auch diese Arbeit erschien als erste Arbeit unserer Betrachtungen in dieser Zeitschrift. Vgl. Acta Physica Austriaca, Bd. III, 111 (1949).

^{*)} Im Ausdruck $m = 2N_1 - 1$ bedeutet N_1 den Molenbruch der Komponente 1.

$$c(m) = + \frac{m}{4} \cdot (1+m)^2; \quad d(m) = \frac{1-m}{4} \cdot (1+m)^2,$$

so sind dazu die in den Exponenten auftretenden Konstanten x und y so zu bestimmen, daß die nach Gleichung (1') *berechneten* Werte des *Totaldruckes* $P(m; x, y)$ von den *beobachteten* Werten $P^\times(m)$ „möglichst wenig“ abweichen, das heißt, es soll

$$M(x, y) = \sum_{m=-1}^{m=1} [P(m; x, y) - P^\times(m)]^2 \longrightarrow \text{Minimum} \quad (2)$$

werden.

Es handelt sich also hier um eine sogenannte Ausgleichung vermittelnder Beobachtungen, wobei aber die Unbekannten x und y nicht linear auftreten. Man muß sich daher zunächst geeignete Näherungswerte x_0, y_0 verschaffen und mit ihnen das Ausgleichungsproblem zuerst linearisieren. Dazu wollen wir vorläufig annehmen, es sei möglich, den Konstanten x, y solche Werte zu erteilen, daß $P(m; x, y)$ den Verlauf von $P^\times(m)$ genau darstellt und daß die *gemessenen* $P^\times(m)$ -Werte fehlerfrei sind. Für zwei beliebige Werte $m = m_1$ und $m = m_2$ und den ihnen entsprechenden $P^\times(m_i) = P(m_i; x, y)$ ($i = 1, 2$) erhielte man dann nach Gleichung (1') zwei im allgemeinen transzendente Gleichungen für x und y . Um jedoch leichter auflösbare algebraische Gleichungen zu bekommen, setzen wir zunächst:

$$e^x = u^{32}; \quad e^y = v^{32} \quad (3)$$

und können dann für (1') schreiben:

$$P(m; u, v) = Q(m) \cdot [u^{-8m} \cdot v^{8(1+m)}]^{(1-m)^2} + R(m) \cdot [u^{8(1-m)} \cdot v^{8m}]^{(1+m)^2} \quad (4)$$

Wählt man hier nun für m die Werte $m_1 = -\frac{1}{2}$ und $m_2 = \frac{1}{2}$ und ersetzt man $P(m_i; u, v)$ nacheinander durch die allenfalls erst durch Interpolation zu ermittelnden Werte $P^\times(-\frac{1}{2}) = P_1$ und $P^\times(\frac{1}{2}) = P_2$, so ergibt sich wegen

$$Q(-\frac{1}{2}) = \frac{p_{1,0}}{4}; \quad Q(\frac{1}{2}) = \frac{3p_{1,0}}{4}; \quad R(-\frac{1}{2}) = \frac{3p_{2,0}}{4}; \quad R(\frac{1}{2}) = \frac{p_{2,0}}{4}$$

das folgende algebraische Gleichungssystem für u und v :

$$\left. \begin{aligned} \frac{3}{4} \cdot p_{2,0} \cdot u^3 \cdot v^{-1} &= P_1 - \frac{p_{1,0}}{4} \cdot (u \cdot v)^9 \\ \frac{3}{4} \cdot p_{1,0} \cdot u^{-1} \cdot v^3 &= P_2 - \frac{p_{2,0}}{4} \cdot (u \cdot v)^9 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Multipliziert man diese beiden Gleichungen miteinander und setzt man

$$w = u \cdot v, \quad (6)$$

so erhält man die folgende Gleichung 18ten Grades für w :

$$f(w) \equiv \left(4 \cdot \frac{P_1}{p_{1,0}} - w^9\right) \cdot \left(4 \cdot \frac{P_2}{p_{2,0}} - w^9\right) - 9w^2 = 0. \quad (7)$$

Da sowohl $f(0) > 0$ als auch $f(\infty) > 0$, während $f(w) < 0$ für $\frac{4P_1}{p_{1,0}} < w^9 < \frac{4P_2}{p_{2,0}}$, so hat die Gleichung $f(w) = 0$ sicher mindestens zwei positive Wurzeln, von denen aber nur die kleinere w_0 in Frage kommen kann. Denn da (4) ja für beliebige $-1 \leq m \leq 1$ reelle Werte ergeben soll, müssen u und v beide positiv sein, also müssen dann wegen (5) auch die Klammern in (7) positiv sein, oder es muß w_0^9 kleiner sein als die kleinere der beiden Größen $4P_1/p_{1,0}$ und $4P_2/p_{2,0}$.

Eine bessere Schranke für w_0 ergibt sich noch durch die folgende Überlegung. Setzen wir in (4) $m = 0$ und für $P(0; u, v)$ den beobachteten Wert $P^\times(0) = P_0$, der ja mit $P(0; u, v)$ nahezu übereinstimmen muß, wenn der Ansatz (1') überhaupt brauchbar sein soll, dann müssen die dem w_0 entsprechenden u_0 und v_0 auch die folgende Gleichung angenähert erfüllen:

$$P_0 = \frac{p_{1,0}}{2} \cdot v_0^8 + \frac{p_{2,0}}{2} \cdot u_0^8.$$

Durch Multiplikation mit $\frac{2u_0^8}{p_{2,0}}$ folgt daraus die quadratische Gleichung für u_0^8 :

$$u_0^{16} - 2 \frac{P_0}{p_{2,0}} \cdot u_0^8 + \frac{p_{1,0}}{p_{2,0}} \cdot w_0^8 = 0,$$

die dann reelle Wurzeln hat, wenn

$$w_0^8 \leq \frac{P_0^2}{p_{1,0} \cdot p_{2,0}}.$$

Es zeigt sich, daß diese Schranke für w_0 im allgemeinen besser ist als die vorher gefundene und schon einen so guten Näherungswert liefert, daß man sich wohl in den meisten Fällen die Entwicklung einer (auch von uns entwickelten) *graphischen* Auflösung der Gleichung (7) ersparen kann.

Wegen $w_0 = u_0 \cdot v_0$ genügt die Berechnung von u_0 oder von v_0 aus einer der beiden folgenden Gleichungen, die man aus (5) durch Multiplikation mit w_0 erhält:

$$u_0^4 = \frac{w_0}{3} \cdot \frac{p_{1,0}}{p_{2,0}} \cdot \left(\frac{4P_1}{p_{1,0}} - w_0^9 \right),$$

$$v_0^4 = \frac{w_0}{3} \cdot \frac{p_{2,0}}{p_{1,0}} \cdot \left(\frac{4P_2}{p_{2,0}} - w_0^9 \right).$$

Damit sind nach (3) auch die Näherungswerte x_0 und y_0 bestimmt, die für die nun zu schildernde Ausgleichung hinlänglich genau sind.

Dazu setzen wir zunächst

$$\begin{aligned} x &= x_0 + \xi; & y &= y_0 + \eta, \\ A(m) &= e^{x_0 \cdot a(m) + y_0 \cdot b(m)}; & B(m) &= e^{x_0 \cdot d(m) + y_0 \cdot c(m)}, \end{aligned}$$

also

$$P(m; \xi, \eta) = Q(m) \cdot A(m) \cdot e^{\xi \cdot a(m) + \eta \cdot b(m)} + R(m) \cdot B(m) \cdot e^{\xi \cdot d(m) + \eta \cdot c(m)}.$$

Entwickelt man nun $P(m; \xi, \eta)$ nach Potenzen von ξ und η und bricht man mit den linearen Gliedern ab, so folgt mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} a \cdot Q \cdot A + d \cdot R \cdot B &= \alpha(m); & b \cdot Q \cdot A + c \cdot R \cdot B &= \beta(m): \\ P(m; \xi, \eta) &\sim P(m; 0, 0) + \alpha(m) \cdot \xi + \beta(m) \cdot \eta. \end{aligned}$$

Damit also

$$M(\xi, \eta) = \sum_{m=-1}^{m=1} [P(m; \xi, \eta) - P^*(m)]^2 \longrightarrow \text{Minimum},$$

muß

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \sum_m [P(m; 0, 0) + \alpha(m) \cdot \xi + \beta(m) \cdot \eta - P^*(m)]^2 &= \\ &= \sum_m \alpha(m) \cdot [\alpha(m) \cdot \xi + \beta(m) \cdot \eta + \varphi_0(m)] = 0 \\ \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \eta} \sum_m [P(m; 0, 0) + \alpha(m) \cdot \xi + \beta(m) \cdot \eta - P^*(m)]^2 &= \\ &= \sum_m \beta(m) \cdot [\alpha(m) \cdot \xi + \beta(m) \cdot \eta + \varphi_0(m)] = 0, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

wobei

$$P(m; 0, 0) - P^*(m) = \varphi_0(m).$$

Hat man also aus den in der üblichen Weise geschriebenen Normalgleichungen (8)

$$[\alpha \alpha] \cdot \xi + [\alpha \beta] \cdot \eta + [\alpha \varphi_0] = 0 \quad [\alpha \beta] \cdot \xi + [\beta \beta] \cdot \eta + [\beta \varphi_0] = 0$$

die Werte $\xi = \xi_1$, $\eta = \eta_1$ berechnet, so sind

$$x_1 = x_0 + \zeta; \quad y_1 = y_0 + \eta$$

bessere Näherungswerte, so daß sich mit

$$P_1(m) = P(m; x_1, y_1) = Q(m) \cdot e^{x_1 \cdot a(m) + y_1 \cdot b(m)} + R(m) \cdot e^{x_1 \cdot d(m) + y_1 \cdot c(m)}$$

und $P_1(m) - P^*(m) = \varphi_1(m)$ ergeben wird:

$$\sum_m \varphi_1^2(m) < \sum_m \varphi_0^2(m).$$

Es ist klar, daß man mit den Näherungswerten x_1, y_1 das Verfahren wiederholen kann und so im allgemeinen noch bessere Näherungswerte x_2, y_2 finden wird, so daß

$$\sum_m \varphi_2^2(m) < \sum_m \varphi_1^2(m).$$

Soweit das mathematisch strenge Verfahren. Zahlenbeispiele für diese Methode finden sich in einer folgenden Arbeit in ausführlicher Durchrechnung für die verschiedensten Typen von Dampfdruckkurven.

Als Anhang zu dieser Methode noch einige Worte über die quadratische Interpolation zur Berechnung von $P^(-1/2) = P_1$ und $P^*(1/2) = P_2$:*

Da $P^*(m)$ meist nur für $m = -1,0; -0,8; -0,6; \dots 0,6; 0,8; 1,0$ gemessen wird, so müssen die Werte $P^*(-1/2)$ und $P^*(1/2)$ durch quadratische Interpolation ermittelt werden, da die ersten Differenzen der $P^*(m)$ häufig noch einen deutlichen Gang aufweisen. Die dazu erforderlichen Größen bildet man am bequemsten mittels des Differenzenschemas, das man gleich an die Tabelle der $P^*(m)$ -Werte anschließt:

Nr.	m	P^*	Δ_1	Δ_2
\vdots	\vdots	\vdots		\vdots
2	-0,6	$\frac{P_2^*}{2}$		\vdots
3	-0,4	P_3^*	$\Delta_3^1 = P_4^* - P_3^*$	$\Delta_3^2 = \Delta_3^1 - \Delta_3^1$
4	-0,2	P_4^*	$\Delta_3^1 = P_4^* - P_3^*$	
5	0,0	P_5^*	\vdots	\vdots
6	0,2	$\frac{P_6^*}{2}$	$\Delta_6^1 = P_6^* - P_6^*$	\vdots
7	0,4	P_7^*		$\Delta_6^2 = \Delta_7^1 - \Delta_6^1$
8	0,6	P_8^*	$\Delta_7^1 = P_8^* - P_7^*$	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Man braucht nur die angeschriebenen Größen zu bilden, von denen nur die unterstrichenen zur Berechnung verwendet werden.

$$P_1 = P^*(-0,6) + \frac{1}{2} \cdot \Delta_2^1 - \frac{1}{8} \cdot \Delta_2^2; \quad P_2 = P^*(0,6) - \frac{1}{2} \cdot \Delta_6^1 - \frac{1}{8} \cdot \Delta_6^2.$$

3. Modifizierung der „strengen“ Methode.

Bei der praktischen Durchführung der oben gegebenen Vorschrift haben wir gefunden, daß die Wahl der *ersten* Näherungswerte für das Ergebnis der Ausgleichung ziemlich irrelevant ist und daß man sich daher nicht an die „strenge“ Methode für die Ermittlung der Näherungswerte zu halten braucht. Im Hinblick auf diese durch das praktische Rechnen gewonnenen Erkenntnisse haben wir die „strenge“ Methode den mathematischen Fachkenntnissen des Chemikers angepaßt und wie folgt modifiziert:

Es soll hier nur eine Rechenvorschrift gegeben werden und der Gang der Rechnung an einem Modellbeispiel später gezeigt werden.

Setzen wir wieder in Gleichung (1) $Q = \frac{p_{1,0}}{2} \cdot (1 + m)$ und $R = \frac{p_{2,0}}{2} \cdot (1 - m)$. Das sind die *Raoult*schen Partialdrucke. Setzen wir außerdem wie früher:

$$A(m) = e^{x_0 \cdot a(m) + y_0 \cdot b(m)} \quad \text{und} \quad B(m) = e^{x_0 \cdot d(m) + y_0 \cdot c(m)}, \quad (9)$$

dann resultiert aus der Gleichung (1) die sehr einfache Beziehung:

$$\underline{P(m; x_0, y_0) = Q(m) \cdot A(m) + R(m) \cdot B(m)}. \quad (9')$$

Prinzip des Verfahrens ist nun folgendes: Aus der gegebenen experimentellen Totaldruckkurve werden die Näherungswerte, wie gleich gezeigt wird, *geschätzt*, diese Werte dann in die Gleichung (9') eingesetzt und die Kurve zurückgerechnet. Aus den Abweichungen v dieser mit Hilfe der geschätzten Näherungswerte zurückgerechneten Kurve von der experimentell gegebenen Kurve werden durch Ausgleichung aus 9 Gleichungen die Korrekturen ξ und η berechnet. Dann wird die ganze Rechnung wiederholt mit den korrigierten Werten:

$$x_1 = x_0 + \xi \quad \text{und} \quad y_1 = y_0 + \eta$$

und so weiter, bis man die beste Angleichung an die experimentelle Kurve erzielt hat. Das ist dann gegeben, wenn die Summe der Fehlerquadrate $\sum v^2$ ein Minimum ist.

Die Näherungswerte x_0 und y_0 lassen sich mit einiger chemischer und rechnerischer Erfahrung aus der Gestalt und Symmetrie der Totaldruckkurve „abschätzen“. Die Erfahrung bei der rechnerischen Bearbeitung zahlreicher Mischungssysteme hat gezeigt, daß man für schwach positive oder schwach negative Flüssigkeitskurven als erste Näherung ohne weiteres die *Raoult*sche Gerade, d. h. $\underline{x_0 = y_0 = 0}$ annehmen kann. Bei sehr stark *positiven* Systemen ist die Abschätzung der Näherungs-

werte so erfolgt, daß $x_0 + y_0 \sim 4$ wird, weil bei der Bedingungsgleichung $\ln f_1^0 + \ln f_2^0 = 4$ Entmischung eintritt. (Letztere Bedingungsgleichung für die Entmischung wurde uns seinerzeit mündlich von Herrn *Ebert* mitgeteilt.) Auch aus der Symmetrie oder Unsymmetrie lassen sich nach den in der Vorarbeit aufgezeigten Querszusammenhängen gewisse Abschätzungen vornehmen. Weil aber das Rechenverfahren ein ausgleichendes ist, welches Korrekturen berechnet, ist die Wahl der *ersten* Näherungswerte für das Ergebnis der Ausgleichung ziemlich irrelevant, und es kann sich daher ein Chemiker für seine praktischen Zwecke die mathematisch mühevollen exakten Ermittlung der *ersten* Näherungswerte nach Kap. 2 ersparen. Nun noch ein paar Worte über die praktische Durchführung der Rechnung:

Gegeben ist die experimentelle Totaldruckkurve des Mischsystems. Die experimentell ermittelten Totaldrucke bei den Molenbrüchen $N_1 = 0,1, 0,2, 0,3 \dots 0,9$ werden mit P^\times bezeichnet. Außerdem sind gegeben: die Dampfdrucke der reinen Stoffe bei der betreffenden Temperatur, nämlich $p_{1,0}$ und $p_{2,0}$, und die Logarithmen der Grenzaktivitätskoeffizienten, nämlich

$$\ln f_1^0 = x_0 \quad \text{und} \quad \ln f_2^0 = y_0$$

als *erste* Näherungswerte. Zunächst berechnet man aus den obigen *ersten* Näherungswerten und den in der Gleichung (9) aufscheinenden Konstanten a, b, c, d (die am Schlusse der Arbeit in der Tabelle zusammengestellt sind und welche für sämtliche Systeme und Temperaturen gleich sind) die Exponenten:

$$x_0 \cdot a + y_0 \cdot b \quad \text{und} \quad x_0 \cdot d + y_0 \cdot c$$

und daraus:

$$A = e^{x_0 \cdot a + y_0 \cdot b} \quad \text{und} \quad B = e^{x_0 \cdot d + y_0 \cdot c}.$$

Diese Zahlen werden mit den *Raoult*schen Drucken Q und R multipliziert, und man erhält die Partialdruckkurven

$$Q \cdot A \quad \text{und} \quad R \cdot B$$

der Mischungspartner für die *ersten* Näherungswerte x_0 und y_0 . Wenn man diese addiert, erhält man für jede Konzentration den Totaldruck:

$$P(m; x_0, y_0) = Q \cdot A + R \cdot B.$$

Nun bestimmt man die *Abweichung* dieser so berechneten Totaldruckkurve von der experimentell gegebenen, nämlich

$$P(m; x_0, y_0) - P^\times(m) = v,$$

wobei $\sum v^2$ ein Minimum werden muß.

Um die Verteilung der Abweichungen auf x_0 und y_0 zu bestimmen, berechnet man die Koeffizienten α und β , u. zw. wie früher:

$$a \cdot Q \cdot A + d \cdot R \cdot B = \alpha \quad \text{und} \quad b \cdot Q \cdot A + c \cdot R \cdot B = \beta$$

und erhält für die Korrekturen ξ_1 und η_1 9 Gleichungen mit 2 Unbekannten von der allgemeinen Form:

$$\alpha \cdot \xi_1 + \beta \cdot \eta_1 = -v.$$

Die „Normalgleichungen“ erhalten wir, indem wir sämtliche 9 Gleichungen mit den Koeffizienten der beiden Unbekannten multiplizieren (also hier einmal mit α und einmal mit β) und jedesmal die Gleichungen addieren:

$$\sum \alpha^2 \cdot \xi_1 + \sum \alpha \cdot \beta \cdot \eta_1 = -\sum \alpha \cdot v \quad \text{I. Normalgleichung}$$

$$\sum \alpha \cdot \beta \cdot \xi_1 + \sum \beta^2 \cdot \eta_1 = -\sum \beta \cdot v \quad \text{II. Normalgleichung}$$

Aus diesen beiden Gleichungen mit 2 Unbekannten werden die wahrscheinlichsten Zuschläge zu den Näherungswerten, nämlich ξ_1 und η_1 , berechnet und aus diesen die *zweiten* Näherungswerte, nämlich

$$x_1 = x_0 + \xi_1 \quad \text{und} \quad y_1 = y_0 + \eta_1.$$

Mit den so erhaltenen zweiten Näherungswerten geht man von neuem in das eben beschriebene Rechenverfahren ein. Das wiederholt man so lange, bis $\sum v^2$ nicht mehr kleiner wird. Die endgültigen richtigen Werte sind dann:

$$x_n = x_{n-1} + \xi_n \quad \text{und} \quad y_n = y_{n-1} + \eta_n.$$

Mit diesen letzten Werten wird nun die Totaldruckkurve berechnet und die so berechnete Kurve mit der experimentell ermittelten Dampfdruckkurve verglichen, wobei sich eine sehr weitgehende Übereinstimmung zwischen der experimentellen und der berechneten Dampfdruckkurve bei sehr vielen Systemen der allerverschiedensten Typen ergab. Auch die Partialdruckkurven, die mit Hilfe *derselben* Konstanten berechnet werden können, ergaben im Vergleich mit den experimentell ermittelten Partialdrucken, die *Zawidzki* mit größter Präzision gemessen hat, eine ausgezeichnete Übereinstimmung, wie dies in einer folgenden Arbeit ausführlich gezeigt wird.

Um nun noch den mathematischen Nachweis zu erbringen, daß die Wahl der *ersten* Näherungswerte das Ergebnis der Aus-

gleichung nicht maßgeblich beeinflußt, haben wir ein Modellbeispiel unter der Annahme extrem abweichender *ersten* Näherungswerte von den wahren Werten durchgerechnet. Die Zahlen-ergebnisse, welche das eben Gesagte unter Beweis stellen, werden ebenfalls in einer folgenden Arbeit ausführlich gebracht.

Zusammenfassend können wir aus unserer Rechenerfahrung (es wurden ungefähr 100 Systeme durchgerechnet, über die später referiert wird) folgendes mit Fug und Recht behaupten:

Die Anzahl der Ausgleichungen, die man machen muß, hängt von der Wahl der *ersten* Näherungswerte ab. Manchmal wurden diese aufs erste Mal fast „*erraten*“, bei anderen Systemen hingegen, wo die Abschätzung der Näherungswerte nicht so glücklich war, mußte mehrmals ausgeglichen werden, bis eine konstant bleibende Summe der Fehlerquadrate $\sum v^2$ erzielt wurde. Immerhin arbeitet aber die eben beschriebene Methode unvergleichlich exakter und rascher als alle anderen rechnerischen und graphischen Verfahren, die in den letzten 50 Jahren versucht worden sind. An experimentellen Daten braucht man für unsere Methode nur die gegenüber der Messung der Partialdrucke unvergleichlich leichter ermittelbaren Totaldrucke der Mischsysteme, und auch der Rechen- und Zeitaufwand ist bei unserer Methode nicht sehr groß; ohne zu übertreiben, kann mit einiger Übung eine Ausgleichung in ungefähr einer Viertelstunde durchgeführt werden, wovon sich der Leser nach einiger Übung in der folgenden Arbeit selbst überzeugen kann. Mit diesem eben geschilderten Verfahren, bei dem die Wahl der *ersten* Näherungswerte für das Ergebnis der Ausgleichung ziemlich irrelevant ist, haben wir an einer sehr großen Zahl von Mischsystemen, u. zw. von Komponenten mit normalen und anomalen Dampfdichten, wie Total- und Partialdruckkurven, welche die allerverschiedensten Typen (schwache und starke positive, bzw. negative) aufweisen, die Richtigkeit obiger Aussagen über die Näherungswerte erbracht. Für den Fall, daß man aber doch einmal auf Mischsysteme stoßen sollte, oder damit zu rechnen wäre, daß es solche geben könnte, bei denen man für das Ausgleichungsverfahren genauere *erste* Näherungswerte nötig haben sollte, wo also dann, mit anderen Worten, das eben geschilderte vereinfachte Verfahren zwangsläufig versagen müßte, für diesen Fall bringen wir in einer späteren Arbeit ein bequemes *graphisches* Verfahren für eine genauere Ermittlung der *ersten* Näherungswerte.

Am Schlusse unserer allgemeinen rechnerischen Überlegungen, deren praktische Anwendung in einer folgenden Arbeit im rechnerischen Detail für die verschiedensten Mischsysteme durchgeführt wird, geben wir als Anhang in Tab. 1 die Berechnung der für sämtliche Systeme und Temperaturen gleichen

Konstanten a , b , c , d als Funktion des Molenbruches N_1 der Komponente 1.

Tabelle 1.

N_1	a	b	c	d
0,1	0,648	0,162	—0,008	0,018
0,2	384	256	—24	64
0,3	196	294	—36	126
0,4	72	288	—32	192
0,5	0	250	0	250
0,6	—32	192	72	288
0,7	—36	126	196	294
0,8	—24	64	384	256
0,9	—8	18	648	162

Damit haben wir die Vorarbeiten für die praktischen Durchrechnungen abgeschlossen und so ein fraglos wichtiges, aber schwieriges Kapitel in der Theorie binärer Flüssigkeitsgemische, mit dem sich in den letzten Jahrzehnten eine große Zahl von Forschern nach vielen, zum Teil sehr verschiedenen Methoden beschäftigt hat, zu einem für unsere Zwecke befriedigenden Abschluß gebracht.

Anmerkung bei der Korrektur: Da das Interesse, welches man den konzentrierten Mischungen entgegenbringt, in der letzten Zeit immer mehr wächst, gewinnen die Partialdrucke als allgemeine Eigenschaften dieser konzentrierten Lösungen und damit die Berechnungsmethoden der Partial-Druckkurven aus der Total-Druckkurve immer mehr an Bedeutung. Dies drückt sich in den letzten erschienenen Arbeiten von *L. Ebert*, *H. Tschamler* u. *H. Wächter* [Monatsh. Ch. 80, 731 (1949)] und *A. F. Orlicek* [Österr. Ch. Ztg. 50, 86 (1949)] aus. Wir wollen zu diesen Arbeiten von unserem Standpunkt aus in einer späteren Arbeit Stellung nehmen, wobei wir noch bemerken, daß es uns in der Zwischenzeit auch gelungen ist, das in dieser Arbeit skizzierte Rechenverfahren noch weiter zu vereinfachen, u. zw. mit Hilfe eines *Nomogrammes*. Darüber wollen wir später berichten.

Über die Darstellung des vollständigen Systems der Eigenschwingungen beliebiger zylindrischer Hohlraumresonatoren mit horizontaler Schichtung des dielektrischen Mediums.

Von

E. Ledinegg und P. Urban*).

Institut für Theoretische Physik der Universität Graz.

(Eingelangt am 5. August 1948.)

Zusammenfassung.

In einer früheren Arbeit wurde bewiesen, daß jede Eigenschwingung eines beliebigen zylindrischen Hohlraumresonators (HR.) mit homogenen Mediumkonstanten entweder dem elektrischen Typ (charakterisiert durch $H_1 = 0$) oder dem magnetischen Typ (charakterisiert durch $E_1 = 0$) angehören muß. Ist der HR. mehrfach zusammenhängend, so tritt noch der *Lechertyp* ($E_1 = H_1 = 0$) hinzu.

Im folgenden wird gezeigt, daß die angeführten Ergebnisse auch für HR. mit einer beliebigen horizontalen Schichtung des dielektrischen Mediums gültig bleiben, und es werden die möglichen Feldtypen, soweit es die Allgemeinheit der Problemstellung zuläßt, explicite angegeben. Die Rechnung wird zunächst für eine „glatte“ Schichtung durchgeführt und später auf stückweise glatte Dielektrika erweitert. Die praktische Bedeutung eines derart geschichteten HR. liegt vor allem auf meßtechnischem Gebiete.

Verwendete Bezeichnungen:

$\epsilon = \epsilon_0, \mu$ = Dielektrizitätskonstante, bzw. Permeabilität in praktischen Einheiten.

$k^2 = 2\pi/\lambda = \omega^2 \epsilon_0 \mu_0$ = Kreiswellenzahl.

$\{\mathfrak{E}, \mathfrak{H}\}$ = Elektrische, bzw. magnetische Feldstärke.

Mit hochgestelltem * werden zweidimensionale Differentialoperatoren bezeichnet.

Δ^* = z. B. *Laplacescher* Operator im Zweidimensionalen.

$\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2, \mathfrak{e}_3$ = Grundvektoren des orthog. Koordinatensystems.

e_1, e_2, e_3 = Absolutbeträge der Grundvektoren.

J_n = *n-te Besselfunktion*.

§ 1. Einleitung.

Die Integration der *Maxwellschen* Gleichungen

$$\text{rot } \mathfrak{H} = j\omega \epsilon \mathfrak{E}$$

$$\text{rot } \mathfrak{E} = -j\omega \mu \mathfrak{H}$$

*) Die Verfasser erlauben sich, ihre Arbeit Herrn Professor Dr. *Przibram*, Vorstand des II. Physikalischen Institutes der Universität Wien, zum 70. Geburtstag ergebenst zu widmen.

wird bekanntlich mittels des *Hertz*schen Vektors \mathfrak{Z} oder des *Fitzgerald*schen Vektors \mathfrak{G} auf nur eine vektorielle Differentialgleichung zweiter Ordnung zurückgeführt. Es bestehen dabei zwischen den genannten Vektoren und den elektromagnetischen Feldgrößen im Falle eines homogenen Mediums folgende Zusammenhänge:

$$\begin{array}{l|l} \mathfrak{S} = j\omega \operatorname{rot} \mathfrak{Z} & \mathfrak{E} = j\omega \operatorname{rot} \mathfrak{G} \\ \varepsilon_0 \mathfrak{E} = k^2 \mathfrak{Z} + \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{Z} & -\mu_0 \mathfrak{S} = k^2 \mathfrak{G} + \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{G} \end{array}$$

Beide Darstellungen liefern¹⁾, jede für sich, die *gesamte* Lösungsmannigfaltigkeit des betrachteten Problems. Man kann aber auch die Gesamtheit der möglichen Feldzustände *simultan* durch die beiden Vektoren \mathfrak{Z} , \mathfrak{G} darstellen, was bei bestimmten Problemstellungen zu besonders einfachen Bestimmungen der genannten Vektoren führt.

*Bromwich*²⁾ gelangt durch die Forderung

$$\begin{array}{ll} \text{I } \mathfrak{Z} = U(x_1, x_2, x_3) \mathbf{e}_1 & \text{II } \mathfrak{G} = V(x_1, x_2, x_3) \mathbf{e}_1 \\ (\text{äquivalent mit } H_1 \equiv 0) & (\text{äquivalent mit } E_1 \equiv 0) \end{array}$$

zu zwei Teillösungen der *Maxwell*schen Gleichungen, die durch

$$\begin{array}{ll} \text{I (elektrischer Typ)} & \text{II (magnetischer Typ)} \\ \varepsilon_0 \mathfrak{E} = k^2 U \mathbf{e}_1 + \operatorname{grad} \frac{\partial U}{\partial x_1} & \mathfrak{E} = j\omega \operatorname{rot} V \mathbf{e}_1 \\ \mathfrak{S} = j\omega \operatorname{rot} U \mathbf{e}_1 & -\mu_0 \mathfrak{S} = k^2 V \mathbf{e}_1 + \operatorname{grad} \frac{\partial V}{\partial x_1} \end{array}$$

determiniert sind. Die beiden skalaren Funktionen U , V genügen der Wellengleichung

$$\Delta \left\{ \frac{U}{V} + k^2 \right\} \frac{U}{V} = 0.$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß das Bogenelement $d\mathfrak{s}$ des zugrunde gelegten krummlinigen orthogonalen Koordinatensystems die Form

$$d\mathfrak{s}^2 = \sum_{i=1}^3 g_{i,i} dx_i^2; \quad g_{1,1} = 1, \quad \frac{g_{2,2}}{g_{3,3}} = q(x_2, x_3)$$

besitzt.

In einer früheren Arbeit³⁾ [1] wurde gezeigt, daß man durch die angeführte spezielle Wahl von \mathfrak{Z} und \mathfrak{G} in der Tat

¹⁾ Die Umrechnung von der einen in die andere Darstellung ist mit $\mathfrak{Z} = j\omega \mathfrak{G} \operatorname{rot} \mathfrak{G}$, $\mathfrak{G} = -j\omega \mu \operatorname{rot} \mathfrak{Z}$ gegeben.

²⁾ T. S. Bromwich, Phil. Mag. (6) 38, 1919.

³⁾ E. Ledinegg, Über die allgemeinste Lösung der *Maxwell*schen Gleichungen in abgeschlossenen zylindrischen Räumen. Ann. Physik (5) 41, 1942. (Wird im folgenden abgekürzt mit [1] bezeichnet.)

die gesamte Mannigfaltigkeit der elektromagnetischen Eigenschwingungen erfaßt, welche in einem beliebigen homogenen und verlustfreien zylindrischen Hohlraumresonator (HR.) möglich sind. Es ist nun von theoretischem Interesse, ob sich die in [1] gewonnenen Ergebnisse auch auf inhomogene zylindrische HR. erweitern lassen. Da einer plattenförmigen Schichtung des Dielektrikums vor allem auch praktische Bedeutung zukommt⁴⁾, (z. B. zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten [DK.] und des Verlustwinkels von Materialien sowie zur störungsfreien Einbringung von Dielektrika in HR.), wurde im folgenden eine zur Grundfläche des Zylinders parallele Schichtung des dielektrischen Mediums der Rechnung zugrunde gelegt. Es kann gezeigt werden, daß man bei passender Normierung von \mathfrak{Z} und \mathfrak{G} zu zwei widerspruchsfreien Teillösungen der *Maxwell'schen* Gleichungen gelangt, welche wie früher durch das identische Verschwinden von E_1 , bzw. H_1 ausgezeichnet sind. Ferner läßt sich zeigen, daß *jede* Eigenschwingung des Zylinders dem elektrischen oder magnetischen Typ angehört, bzw. durch eine Linearkombination beider Typen dargestellt wird. Schließlich wird noch die Existenz des *Lechert*typs ($E_1 = H_1 = 0$) in zweifach zusammenhängenden Zylinderräumen (Zylinder mit Innenleiter), bzw. seine Nichtexistenz in einfach zusammenhängenden Zylinderräumen bewiesen.

Die Beweisführung der genannten Sätze lehnt sich so eng als möglich an jene von [1] an, doch besteht hier folgende mathematische Komplikation: Während in [1] gezeigt werden konnte, daß die E_1 -Komponente jeder beliebigen Eigenschwingung des Zylinders die Form $\bar{E}_1(x_2, x_3) \begin{cases} \sin \gamma x_1 \\ \cos \gamma x_1 \end{cases}$ besitzt, worauf sich dann die weitere Beweisführung aufbaut, ist hier keine so spezielle Zerlegung möglich. Doch lassen sich auch unter der Annahme $\epsilon = f(x_1) \epsilon_0$ und der sich daraus ergebenden Darstellung für E_1

$$E_1 = \bar{E}_1(x_2, x_3) \frac{\psi(x_1)}{f(x_1)},$$

wobei ψ einer *Sturm-Liouvilleschen* Differentialgleichung von der Form

$$\left(\frac{1}{f}\psi'\right)' - \frac{\beta^2}{f}\psi + k^2\psi = 0$$

zu genügen hat (unter Heranziehung der allgemeinen Sätze über die Lösungsmannigfaltigkeit obiger Differentialgleichung) die zu [1] analogen Beweise erbringen.

⁴⁾ E. Ledinegg u. E. Fehrer, Eine neue Methode zur Bestimmung der Materialkonstanten im cm-Wellengebiet [2]. Acta Physica Austriaca. (Im Erscheinen.)

§ 2. Die Problemstellung und das Prinzip der Beweisführung.

Gesucht ist das vollständige System der elektromagnetischen Eigenschwingungen in einem zylindrischen HR., welcher die oben angegebene, zur Bodenfläche parallele Schichtung ($\varepsilon = f(x_1) \varepsilon_0$) des dielektrischen Mediums aufweist. Das verwendete orthogonale Koordinatensystem wird derartig gewählt, daß die Mantelfläche des Zylinders so wie die beiden senkrecht zu den Zylindererzeugenden gelegenen Abschlußebenen mit bestimmten Koordinatenflächen zusammenfallen (Einbettung). Die x_1 -Richtung sei durch die Zylindererzeugenden bestimmt (Grundvektor $= e_1$). Ferner sei durch $x_3 = \text{const.}$ (Grundvektor $= e_2$) der Grundriß der Mantelfläche C gegeben, während $x_2 = \text{const.}$ die orthogonalen Trajektorien zu C darstellen. Für dieses Koordinatensystem gilt:

$$d s^2 = d x_1^2 + \sum_{i=2}^3 e_i^2 d x_i^2 \quad \text{mit} \quad e_{i,t}^2 = g_{i,t}(x_2, x_3). \quad (1)$$

Da die Eigenschwingungen eines Systems durch Synchronität auszeichnet sind, d. h. durch die Forderung

$$\mathfrak{E}(x_1, x_2, x_3, t) = \bar{\mathfrak{E}}(x_1, x_2, x_3) h(t), \quad \mathfrak{S}(x_1, x_2, x_3, t) = \bar{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, x_3) g(t)$$

bestimmt werden, erhält man durch Einsetzen obiger Ausdrücke in das *Maxwellsche* Gleichungssystem die bekannten Amplitudengleichungen

$$\text{rot } \mathfrak{S} = j \omega f(x_1) \varepsilon_0 \mathfrak{E} \quad (2a)$$

$$\text{rot } \mathfrak{E} = -j \omega \mu \mathfrak{S}, \quad (2b)$$

deren Integration in Verbindung mit der Randbedingung $\mathfrak{E}_t = 0$ (Verschwinden der Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke) das gesamte System der Eigenfunktionen liefert. Für die Zeitfunktionen $h(t)$, $g(t)$ findet man Ausdrücke der Form $\pm j \omega t$.

Der sich an (2) anschließende Vollständigkeitsbeweis wird nun gemäß den Ausführungen von § 1 prinzipiell folgendermaßen geführt:

Nach erfolgter widerspruchsfreier Konstruktion der beiden Teilfelder (elektrischer Typ und magnetischer Typ) wird gezeigt, daß sich zu einer beliebigen Eigenschwingung von (2) $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{S}\}$ stets eine Feldverteilung des elektrischen Typs $\{\mathfrak{E}^E, \mathfrak{S}^{E1}\}$ bestimmen läßt, welche mit dem beliebig vorgegebenen Felde in der x_1 -Richtung zusammenfällt; d. h. es ist $E_1 = E_1^E$. In analoger Weise findet man $H_1 = H_1^M$. Die durch lineare Superposition beider Felder gewonnene Lösung $\{\mathfrak{E}^E + \mathfrak{E}^M, \mathfrak{S}^E + \mathfrak{S}^M\}$ stimmt dann mit der vorgegebenen Eigenschwingung in der x_1 -Richtung überein. Man erhält daher die Darstellung:

$$\{\mathfrak{E}, \mathfrak{S}\} = \{\mathfrak{E}^E + \mathfrak{E}^M, \mathfrak{S}^E + \mathfrak{S}^M\} + \{\mathfrak{E}^0, \mathfrak{S}^0\},$$

wobei $\{\mathfrak{E}^0, \mathfrak{S}^0\}$ notwendig dem *Lechertyp* ($H_1 = E_1 = 0$) angehören muß. Nachdem noch gezeigt wird, daß $\{\mathfrak{E}^0, \mathfrak{S}^0\}$ in einfach zusammen-

hängenden Räumen stets verschwindet, ist damit der Vollständigkeitsbeweis erbracht.

Das Kernstück des eben skizzierten Beweisganges ist offenbar die Konstruktion von $\{\mathfrak{E}^E, \mathfrak{S}^E\}$ mit $E_1 = E_1^E$. Um dieses Feld explicite angeben zu können, ist es notwendig, zunächst das vollständige System der E_1 aufzustellen. Dies gelingt 1. durch Angabe der Differentialgleichung und der entsprechenden Randbedingungen, welche die E_1 eindeutig charakterisieren, und 2. durch die Darstellung der E_1 als Produkt zweier vollständiger Funktionensysteme ψ und S in den Variablen x_1 und $\{x_2, x_3\}$. Da die ψ Eigenlösungen einer *Sturm-Liouvilleschen* Differentialgleichung mit homogenen Randbedingungen und die S Eigenlösungen von

$$\Delta^* S + \beta^2 S = 0$$

mit $S=0$ am Rande sind, ist damit die Vollständigkeit der genannten Systeme verbürgt. Daraus folgt nach bekannten Sätzen über orthogonale Systeme auch die Vollständigkeit der E_1 . Die weitere Durchführung des Existenzbeweises von $\{\mathfrak{E}^E, \mathfrak{S}^E\}$ bietet dann keine prinzipiellen Schwierigkeiten.

Mit der Konstruktion des $\{\mathfrak{E}^E, \mathfrak{S}^E\}$ -Feldes ist auch die Existenz von $\{\mathfrak{E}^M, \mathfrak{S}^M\}$ mit $H_1 = H_1^M$ sichergestellt. Zum Beweis hat man nur unter Beachtung von $E_1 = E_1^E$, $H_1^E = 0$ das Differenzfeld $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{S}\} - \{\mathfrak{E}^E, \mathfrak{S}^E\}$ zu bilden, welches bereits die verlangten Eigenschaften ($E_1 = 0$, $H_1 = H_1^M$) besitzt.

§ 3. Die Darstellung des elektrischen und magnetischen Typs.

A. Darstellung des elektrischen Typs ($H_1 = 0$).

Aus (2b) folgt der stets mögliche Ansatz für \mathfrak{S}

$$\mathfrak{S} = j \omega \operatorname{rot} \mathfrak{Z}, \quad (3)$$

wobei \mathfrak{Z} wegen $H_1 = 0$ notwendig die Form $\mathfrak{Z} = U e_1$ besitzen muß. (Umgekehrt folgt auch mittels des *Stockesschen* Satzes aus $\mathfrak{Z} = U e_1$, $H_1 = 0$.)

Daraus erhält man in bekannter Weise für \mathfrak{E} die Darstellung:

$$\mathfrak{E} = \omega^2 \mu U e_1 + \operatorname{grad} \frac{\varphi}{\epsilon_0}. \quad (4)$$

Die in (4) auftretende skalare Funktion φ ist hier noch unbestimmt und wird später derart gewählt, daß man zur Bestimmung von U eine und nur eine Differentialgleichung bekommt. Wie noch gezeigt wird, wird durch diese Wahl die Allgemeinheit nicht verletzt.

Geht man mit (3) und (4) in (2a) ein, so findet man zunächst:

$$\Delta(U e_1) - \operatorname{grad} \operatorname{div}(U e_1) + f(x_1) \operatorname{grad} \varphi - k^2 f(x_1) U e_1 = 0. \quad (5)$$

Nun folgt aus der speziellen Wahl des zugrunde gelegten Koordinatensystems für $\Delta(Ue_1)$:

$$\Delta(Ue_1) = e_1 \Delta U. \quad (5a)$$

Zum Beweis berechnet man die Komponenten $\Delta_i(Ue_1)$ in bezug auf die Einheitsvektoren $i_1 = e_1$, $i_2 = \frac{e_2}{|e_2|}$, $i_3 = \frac{e_3}{|e_3|}$; man findet für $i = 1$

$$\Delta_1 U e_1 = \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} + \frac{1}{e_2 e_3} \sum_{r=2}^3 \frac{\partial}{\partial x_r} \frac{e_2 e_3}{e_r^2} \frac{\partial U}{\partial x_r}$$

und für $i \neq 1$

$$\Delta_i U e_1 = \frac{1}{e_i} \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_1} - \frac{e_i}{e_2 e_3} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{e_2 e_3}{e_i^2} \frac{\partial U}{\partial x_i}.$$

Da e_2, e_3 nach (1) nur Funktionen von x_2, x_3 sind, ergibt sich aus den beiden letzten Gleichungen die angegebene Beziehung.

Führt man (5a) in (5) ein und beachtet die Identität

$$\text{grad}(f\varphi) = f \text{grad } \varphi + \varphi \text{grad } f,$$

so bekommt man

$$e_1 \Delta U + \text{grad} \left\{ f(x_1) \varphi - \text{div } U e_1 \right\} - \varphi \frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot e_1 + k^2 f(x_1) U e_1 = 0. \quad (5b)$$

Normiert man jetzt U in naheliegender Weise durch die Forderung

$$f(x_1) \varphi = \text{div } U e_1, \quad (5c)$$

so erhält man für U nur eine Differentialgleichung der Form

$$\Delta U - \frac{f'}{f} \frac{\partial U}{\partial x_1} + k^2 f U = 0. \quad (6)$$

Die Feldkomponenten ergeben sich mit (5c) zu:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 \mathfrak{E} &= k^2 U e_1 + \text{grad} \left(\frac{1}{f} \frac{\partial U}{\partial x_1} \right) \\ \mathfrak{S} &= j \omega \text{rot } U e_1 \end{aligned} \quad (7)$$

oder in Komponentendarstellung:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_0 E_1 &= k^2 U + \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{1}{f} \frac{\partial U}{\partial x_1} \right) \\ \varepsilon_0 E_2 &= \frac{1}{e_2 f} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \varepsilon_0 E_3 &= \frac{1}{e_3 f} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_3} \end{aligned} \right\} \quad (8a)$$

$$\left. \begin{aligned} H_1 &= 0 \\ H_2 &= \frac{j \omega}{e_3} \frac{\partial U}{\partial x_3} \\ H_3 &= -\frac{j \omega}{e_2} \frac{\partial U}{\partial x_2} \end{aligned} \right\} \quad (8b)$$

Es soll noch gezeigt werden, daß der Ansatz (5c) keine Beschränkung der Allgemeinheit zur Folge hat. Dazu hat man nur (5), bzw. (7) derart umzuformen, bzw. die unbestimmt gelassene Funktion φ so aufzuteilen, daß (5) formal in (6) übergeht. Die Komponentenzerlegung von (5b) ergibt:

$$\Delta U + \frac{\partial}{\partial x_1} \left(f(x_1) \varphi - \frac{\partial U}{\partial x_1} \right) - \varphi f'(x_1) + k^2 f(x_1) U = 0 \quad (5d)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{e_2} \frac{\partial}{\partial x_2} \left(f(x_1) \varphi - \frac{\partial U}{\partial x_1} \right) &= 0 \\ \frac{1}{e_3} \frac{\partial}{\partial x_3} \left(f(x_1) \varphi - \frac{\partial U}{\partial x_1} \right) &= 0. \end{aligned} \right\}$$

Die beiden letzteren Gleichungen liefern

$$f(x_1) \varphi - \frac{\partial U}{\partial x_1} = h(x_1),$$

wobei $h(x_1)$ nur eine Funktion von x_1 allein ist. Daraus berechnet man φ zu

$$\varphi = \frac{1}{f} \left(\frac{\partial U}{\partial x_1} + h(x_1) \right)$$

und geht damit in (5d) ein; man bekommt:

$$\Delta U - \frac{f'}{f} \frac{\partial U}{\partial x_1} + k^2 f U = - \left(h'(x_1) - h(x_1) \frac{f'}{f} \right) = - f \left(\frac{h}{f} \right)'. \quad (5e)$$

Da die rechte Seite obiger Gleichung nur eine Funktion von x_1 ist, läßt sich diese folgendermaßen zerlegen:

$$- f \left(\frac{h}{f} \right)' = g'' - \frac{f'}{f} g' + k^2 f g, \quad (5f)$$

wobei $g = g(x_1)$ ein beliebiges partikuläres Integral obiger Differentialgleichung darstellt. Somit läßt sich (5c) auch schreiben:

$$\Delta \bar{U} - \frac{f'}{f} \frac{\partial \bar{U}}{\partial x_1} + k^2 f \bar{U} = 0 \text{ mit } \bar{U} = U - g(x_1).$$

Für die Feldkomponenten findet man:

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} &= \text{rot } U \mathbf{e}_1 = \text{rot } (U - g(x_1)) \mathbf{e}_1 = \text{rot } \bar{U} \mathbf{e}_1, \\ \varepsilon_0 \mathfrak{E} &= k^2 U \mathbf{e}_1 + \text{grad } \varphi = k^2 U \mathbf{e}_1 + \text{grad} \left(\frac{1}{f} \frac{\partial U}{\partial x_1} \right) + \left(\frac{h(x_1)}{f(x_1)} \right)' \mathbf{e}_1. \end{aligned}$$

Da nach (5f)

$$\left(\frac{h}{f} \right)' = \left(\frac{1}{f} g' \right)' + k^2 g$$

ist, erhält man auch für $\varepsilon_0 \mathfrak{E}$ die gewünschte Umformung:

$$\begin{aligned}\varepsilon_0 \mathfrak{E} &= k^2 (U - g(x_1)) \mathbf{e}_1 + \text{grad} \left(\frac{1}{f} \frac{\partial (U - g(x_1))}{\partial x_1} \right) = \\ &= k^2 \bar{U} \mathbf{e}_1 + \text{grad} \frac{1}{f} \frac{\partial \bar{U}}{\partial x_1}.\end{aligned}$$

Damit ist bewiesen, daß die Gesamtheit der elektromagnetischen Eigenschwingungen, welche durch $H_1 = 0$ charakterisiert sind, mit (6), (8a) und (8b) gegeben sind.

B. Darstellung des magnetischen Typs.

Analog zu (3) bekommt man hier in Verbindung mit (2a) die Darstellung:

$$\mathfrak{E} = \frac{j\omega}{f} \text{rot } V \mathbf{e}_1, \quad (9)$$

$$\mu_0 \mathfrak{H} = -k^2 V \mathbf{e}_1 + \text{grad } \varphi. \quad (10)$$

Aus (2b) erhält man mit (9) und (10) folgende Differentialgleichung für V :

$$\text{rot} \left(\frac{1}{f} \text{rot } V \mathbf{e}_1 \right) = k^2 V \mathbf{e}_1 - \text{grad } \varphi. \quad (11a)$$

Da nach bekannten Vektoridentitäten

$$\text{rot} \left(\frac{1}{f} \text{rot } V \mathbf{e}_1 \right) = \frac{1}{f} \text{rot rot } V \mathbf{e}_1 + \frac{f'}{f^2} [\text{rot } V \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_1],$$

ferner

$$\text{rot rot } V \mathbf{e}_1 = -\Delta V \mathbf{e}_1 + \text{grad div } V \mathbf{e}_1$$

und

$$[\text{rot } V \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_1] = -[\mathbf{e}_1 [\nabla, V \mathbf{e}_1]] = -\text{grad } V + \mathbf{e}_1 \frac{\partial V}{\partial x_1}$$

ist, bekommt man unter Berücksichtigung von

$$\begin{aligned}\text{grad}(f\varphi) &= \varphi \text{grad } f + f \text{grad } \varphi \text{ und } \text{grad} \left(\frac{f'}{f} V \right) = \\ &= \frac{f'}{f} \text{grad } V + V \text{grad} \frac{f'}{f}\end{aligned}$$

statt (11a) die Gleichung:

(11b)

$$\begin{aligned}\Delta V \mathbf{e}_1 - \text{grad} \left\{ \text{div } V \mathbf{e}_1 - \frac{f'}{f} V + f\varphi \right\} - \frac{f'}{f} \frac{\partial V}{\partial x_1} \mathbf{e}_1 - V \text{grad} \frac{f'}{f} + \\ + \varphi \text{grad } f + k^2 f V \mathbf{e}_1 = 0.\end{aligned}$$

Analog zu (5b) normiert man (wiederum ohne Verletzung der Allgemeinheit) V mittels der Forderung

$$\operatorname{div} V e_1 - \frac{f'}{f} V + \frac{1}{f} \varphi = 0 \quad (11c)$$

oder

$$\varphi = - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{1}{f} V \right)$$

und bekommt wie früher nur eine Differentialgleichung der Form:

$$\Delta V - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{f'}{f} V \right) - \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{1}{f} V \right) + k^2 f V = 0,$$

welche nach elementarer Umrechnung in

$$\Delta^* \left(\frac{1}{f} V \right) + \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \left(\frac{1}{f} V \right) + k^2 V = 0 \quad (12)$$

übergeht. Aus (9) und (10) sowie (11c) ergeben sich die Feldgrößen:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E} &= \frac{j\omega}{f} \operatorname{rot} V e_1 \\ -\mu_0 \mathfrak{H} &= k^2 V e_1 + \operatorname{grad} \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{1}{f} V \right). \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Die Komponentenzerlegung liefert:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= 0 \\ E_2 &= \frac{j\omega}{e_3 f} \frac{\partial V}{\partial x_3} \\ E_3 &= - \frac{j\omega}{e_2 f} \frac{\partial V}{\partial x_2} \end{aligned} \right\} (14a) \quad \left. \begin{aligned} -\mu_0 H_1 &= k^2 V + \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \left(\frac{1}{f} V \right) \\ -\mu_0 H_2 &= \frac{\partial^2}{e_2 \partial x_1 \partial x_2} \left(\frac{1}{f} V \right) \\ -\mu_0 H_3 &= \frac{\partial^2}{e_3 \partial x_1 \partial x_3} \left(\frac{1}{f} V \right) \end{aligned} \right\} (14b)$$

Mit den Gleichungen (6), (7), bzw. (12) und (13) ist zwar die Form der Eigenschwingungen des elektrischen, bzw. magnetischen Typs hergeleitet, nicht aber deren Existenz bewiesen. Im folgenden wird dieser Beweis z. B. für den elektrischen Typ durch Reduktion auf ein bekanntes ebenes Randwertproblem erbracht.

Aus (6) und (7) ergeben sich zur Bestimmung von U außer der Differentialgleichung (6) folgende Randbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_0 E_1 &= k^2 U + \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{1}{f} \frac{\partial U}{\partial x_1} \right) = 0 \\ \epsilon_0 E_2 &= \frac{1}{e_2 f} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} = 0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{am Zylindermantel} \\ (x_3 = c). \end{array} \quad (15a)$$

$$(15b)$$

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_0 E_2 &= \frac{1}{e_2 f} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} = 0 \\ \epsilon_0 E_3 &= \frac{1}{e_3 f} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_3} = 0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{an den Abschluß-} \\ \text{flächen } (x_1 = \pm l). \end{array} \quad (16a)$$

$$(16b)$$

Der Produktansatz $U = S(x_2, x_3) \psi(x_1)$ liefert in Verbindung mit (6) nach einfacher Rechnung notwendig die beiden Differentialgleichungen:

$$\left(\frac{1}{f} \psi'\right)' - \frac{\beta^2}{f} \psi + k^2 \psi = 0 \quad (17a)$$

$$\Delta^* S + \beta^2 S = 0, \quad (18a)$$

mit den aus (15), bzw. (16) sich widerspruchsfrei ergebenden Randbedingungen:

$$\text{und} \quad \psi'(x_1) = 0 \quad (\text{für } x_1 = \pm l) \quad (17b)$$

$$S(x_2, x_3) = 0 \quad (\text{für } x_3 = \text{const.}) \quad (18b)$$

(17a) ist eine *Sturm-Liouvillesche* Differentialgleichung und ergibt daher mit der homogenen Randbedingung (17b) als Lösungsmannigfaltigkeit ein vollständiges und orthogonales System $\psi_{\beta, k}$. Die Eigenwerte k^2 sind stets positiv. Ebenso liefert (18a) mit (18b) bekanntlich ein vollständig orthogonales Lösungssystem $S_{\beta}(x_2, x_3)$ mit den positiven Eigenwerten β^2 . Nach einem bekannten Satz über vollständige Systeme⁵⁾ sind dann die Produkte

$$S_{\beta_\nu}(x_2, x_3) \cdot \psi_{\beta_\nu, k_\mu}(x_1) = U_{\beta_\nu, k_\mu}(x_1, x_2, x_3) \quad (\nu, \mu = 1, 2, 3 \dots) \quad (19)$$

ein vollständiges orthogonales System im Zylinderraum mit dem durch (15) und (16) geforderten Verhalten am Rande.

Damit ist also nicht nur bewiesen, daß Eigenschwingungen des *E*-Typs existieren, sondern es sind mit (19) auch sämtliche Lösungen erfaßt.

Vermittels der *S* und ψ gewinnt man folgende Darstellung der Feldkomponenten:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_0 E_1 &= S(x_2, x_3) \left\{ k^2 \psi + \left(\frac{1}{f} \psi' \right)' \right\} = \frac{\beta^2}{f} \psi(x_1) S(x_2, x_3) \\ \varepsilon_0 E_2 &= \frac{1}{e_2 f} \frac{\partial S(x_2, x_3)}{\partial x_2} \psi'(x_1) \\ \varepsilon_0 E_3 &= \frac{1}{e_3 f} \frac{\partial S(x_2, x_3)}{\partial x_3} \psi'(x_1) \end{aligned} \right\} \quad (20a)$$

$$\left. \begin{aligned} H_1 &= 0 \\ H_2 &= \frac{j\omega}{e_3} \frac{\partial S(x_2, x_3)}{\partial x_3} \psi(x_1) \\ H_3 &= -\frac{j\omega}{e_2} \frac{\partial S(x_2, x_3)}{\partial x_2} \psi(x_1) \end{aligned} \right\} \quad (20b)$$

⁵⁾ Siehe z. B. *Courant-Hilbert*, Methoden der mathematischen Physik.

Genau der gleiche Existenz- und Vollständigkeitsbeweis läßt sich mittels des Produktsatzes

$$V = \dot{S}(x_2, x_3) \dot{\psi}(x_1)$$

für den H -Typ durchführen; die entsprechenden Differentialgleichungen für $\dot{\psi}$, \dot{S} sowie die Feldkomponenten ergeben sich zu:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{1}{f} \dot{\psi} \right)'' + k^2 \dot{\psi} - \frac{\beta^2}{f} \dot{\psi} &= 0 \quad (6) \\ \text{mit } \dot{\psi} &= 0 \quad (\text{für } x_1 = \pm l) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

und

$$\Delta^* \dot{S} - \beta^2 S = 0 \quad \text{mit} \quad \frac{\partial \dot{S}}{\partial x_2} = 0 \quad (\text{für } x_3 = \text{const.}) \quad (22)$$

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= 0 \\ E_2 &= \frac{j\omega}{e_3 f} \frac{\partial \dot{S}}{\partial x_3} \dot{\psi} \\ E_3 &= -\frac{j\omega}{e_3 f} \frac{\partial \dot{S}}{\partial x_2} \dot{\psi} \end{aligned} \right\} \quad (23a)$$

$$\left. \begin{aligned} -\mu_0 H_1 &= \dot{S} \left\{ k_2 \dot{\psi} + \left(\frac{1}{f} \dot{\psi} \right)'' \right\} = \frac{\beta^2}{f} \dot{\psi}(x_1) \dot{S}(x_2, x_3) \\ -\mu_0 H_2 &= \frac{1}{e_2} \frac{\partial \dot{S}}{\partial x_2} \left(\frac{\dot{\psi}}{f} \right)' \\ -\mu_0 H_3 &= \frac{1}{e_3} \frac{\partial \dot{S}}{\partial x_3} \left(\frac{\dot{\psi}}{f} \right)' \end{aligned} \right\} \quad (23b)$$

§ 4. Durchführung des Vollständigkeitsbeweises.

Zunächst ist nach den Ausführungen in § 2 die Differentialgleichung für E_1 mit den zugehörigen Randbedingungen auf-

6) Die Differentialgleichung $\left(\frac{1}{f} \dot{\psi} \right)'' - \frac{\beta^2}{f} \dot{\psi} + k^2 \dot{\psi} = 0$ ist ebenfalls vom Sturm-Liouvilleschen Typ und läßt sich mittels eines Multiplikators $M = \frac{1}{f}$, welcher aus $\frac{M'}{M} = f \left(\frac{1}{f} \right)'$ bestimmt wird, sofort auf die Normalform

$$\left(\frac{1}{f^2} \dot{\psi} \right)' - \left(\frac{\beta^2}{f^2} - \left(\frac{1}{f} \right)'' \frac{1}{f} \right) \dot{\psi} + k^2 \frac{\dot{\psi}}{f} = 0$$

bringen.

zustellen. Aus (2) bekommt man eine Differentialgleichung 2. Ordnung für \mathfrak{E} :

$$\Delta \mathfrak{E} + \text{grad} \left(\frac{f'}{f} E_1 \right) + k^2 f \mathfrak{E} = 0,$$

deren ϵ_1 -Komponente durch

$$\Delta_1 \mathfrak{E} + \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{f'}{f} E_1 \right) + k^2 f E_1 = 0$$

gegeben ist. Wegen der Wahl des Koordinatensystems ist

$$\Delta_1 \mathfrak{E} = \Delta E_1 \quad ^7)$$

so daß man für E_1 die Differentialgleichung

$$\Delta E_1 + \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{f'}{f} E_1 \right) + k^2 f E_1 = 0 \quad (24)$$

erhält. Am Zylindermantel ($x_3 = \text{const.}$) ist wegen $\mathfrak{E}_t = 0$ auch

$$E_1(x_1, x_2, x_3 = \text{const.}) = 0. \quad (24a)$$

An den Abschlußebenen $x_1 = \pm l$ bekommt man aus

$$\frac{1}{\epsilon_0} \text{div } \Delta = 0 = \mathfrak{E} \text{grad } f + f \text{div } \mathfrak{E}$$

zunächst den Ausdruck:

$$\begin{aligned} E_1 f'(x_1) + \frac{f(x_1)}{e_2 e_3} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(e_2 e_3 \frac{E_i}{e_i} \right) = \\ = E_1 f'(x_1) + f(x_1) \frac{\partial E_1}{\partial x_1} + \frac{f(x_1)}{e_2 e_3} \sum_{i=2}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(e_2 e_3 \frac{E_i}{e_i} \right). \end{aligned}$$

Da für $x_1 = \pm l$, $E_2 = E_3 = 0$ ist, also auch $\frac{\partial E_r}{\partial x_k} = 0$ für $r, k = 2, 3$ wird, verschwindet der letzte Term in obiger Gleichung und es bleibt:

⁷⁾ Zum Beweis braucht man nur unter Beachtung von $\frac{\partial e_2^2}{\partial x_1} = \frac{\partial e_3^2}{\partial x_1} = 0$,

$e_1^2 = 1$ in

$$\begin{aligned} \Delta_1 \cdot = \frac{1}{e_i} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{1}{\sqrt{g}} \sum_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left(\sqrt{g} \frac{1}{e_r} \cdot \right) \right] - \\ - \frac{e_i}{\sqrt{g}} \sum_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left[\frac{\sqrt{g}}{e_i^2 e_r^2} \left(\frac{\partial e_r}{\partial x_i} - \frac{\partial e_i}{\partial x_r} \cdot \right) \right] \end{aligned}$$

für $i = 1$ zu setzen und zu entwickeln (siehe [1]).

$$\frac{\partial}{\partial x_1}(f E_1) = 0 \quad (\text{für } x_1 = \pm l). \quad (24b)$$

Mit (24), (24a, b) sind die E_1 vollständig determiniert, und es ist klar, daß die

$$E_1^E = \frac{\beta^2}{f} \psi S = \varphi \bar{E}^E \quad \text{mit } \varphi = \frac{\psi}{f} \quad \text{und } \bar{E}^E = \beta^2 S(x_2, x_3) \quad \text{nach (20)}$$

Eigenlösungen von (24) sein müssen. Umgekehrt läßt sich auch zeigen, daß *alle* E_1 von der Form

$$E_1 = \bar{E}_1(x_2, x_3) \varphi(x_1) \quad (25a)$$

sind, wobei die \bar{E}_1 , bzw. die φ vollständige Lösungssysteme der Differentialgleichung $\Delta^* E_1 + \beta^2 \bar{E}_1 = 0$ mit $\bar{E}_1 = 0$ (für $x_3 = \text{const.}$) und

$$(f\varphi)' + f \left\{ \left(\frac{f'}{f} \right)' - \beta^2 \right\} \varphi + k^2 f^2 \varphi = 0 \quad (26b)$$

$$\text{mit } (f\varphi)' = 0 \quad (\text{für } x_1 = \pm l)$$

darstellen.⁸⁾ Setzt man für $\varphi = \frac{\psi}{f}$, so geht (26b) in

$$\left(\frac{1}{f} \psi' \right)' - \beta^2 \psi + k^2 \psi = 0$$

$$\text{mit } \psi' = 0 \quad (\text{für } x_1 = \pm l)$$

über. Da der weitere Beweis völlig analog zu dem in § 3 geführten verläuft, sei auf seine Durchführung verzichtet. Man erhält folgendes Ergebnis:

Das vollständige System der elektromagnetischen Eigenschwingungen des zylindrischen HR. wird durch

$$E_1 = \bar{E}_{1, \beta_v}(x_2, x_3) \varphi_{\beta_v, k_\mu}(x_1) \quad (25b)$$

dargestellt, wobei die \bar{E}_{1, β_v} , bzw. φ_{β_v, k_μ} vollständige orthogonale Systeme von (26a), bzw. (26b) sind. Ferner sieht man: Ist $E_1 \neq 0$, so muß notwendig $\beta \neq 0$ sein, da $\beta = 0$ $E_1 = 0$ impliziert. Zum Beweis genügt es, zu zeigen, daß aus $\beta = 0$ $\bar{E}_1 = 0$ folgt. Aus (26a) erhält man mit $\beta = 0$ die Potentialgleichung:

$$\Delta^* \bar{E}_1(x_2, x_3) = 0$$

$$\text{mit } \bar{E}_1 = 0 \quad (\text{für } x_3 = \text{const.}),$$

⁸⁾ Differentialgleichung (26) ist wiederum von *Sturm-Liouvilleschem* Typ, und die φ bilden ein in bezug auf die Dichtefunktion $f(x_1)$ vollständiges orthogonales System.

welche nach einem bekannten Satz aus der Potentialtheorie mit der angegebenen Randbedingung nur $\bar{E}_1 = 0$ als reguläre Lösung zuläßt.

Nunmehr ist es leicht, zu E_1 ($E_1 \neq 0$) ein $\{\mathfrak{E}^E, \mathfrak{H}^E\}$ -Feld mit der Eigenschaft $E_1 = E_1^E$ zu konstruieren.

Die skalare Funktion $U = U(x_1, x_2, x_3)$, aus welcher sich $\{\mathfrak{E}^E, \mathfrak{H}^E\}$ nach (7) ergibt, muß offenbar folgenden Gleichungen genügen:

$$E_1 = E_1^E = \bar{E}_{1, \beta_v}^E(x_2, x_3) \varphi_{\beta_v, k_\mu}(x_1) = k^2 U + \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{1}{f} \frac{\partial}{\partial x_1} U \right) \quad (27a)$$

$$\Delta U - \frac{f'}{f} \frac{\partial U}{\partial x_1} + k^2 f U = 0 \quad (6)$$

und ist am Rande durch (15a, b), bzw. (16a, b) bestimmt. Nach dem Vorhergegangenen ist es evident, daß

$$U = \frac{f E_1}{\beta^2} = \frac{\bar{E}_1 \psi}{\beta^2} \quad (28)$$

eine partikuläre Lösung von (27a) darstellt, welche auch (6) genügt und das geforderte Verhalten am Rande aufweist. Nach den Ausführungen in § 3 muß sogar (28) im wesentlichen⁹⁾ die einzige derartige Lösung sein. Unabhängig von § 3 soll dies im folgenden streng bewiesen werden; faßt man (27a) als gewöhnliche Differentialgleichung in x_1 auf, so erhält man als deren *allgemeine* Lösung den Ausdruck:

$$U = W_1(x_2, x_3) v_1(x_1) + W_2(x_2, x_3) v_2(x_1) + \frac{\bar{E}_1 \psi}{\beta^2}, \quad (29)$$

wobei $v_1(x_1)$, $v_2(x_1)$ zwei beliebige linear unabhängige partikuläre Integrale von

$$\left(\frac{1}{f} v' \right)' + k^2 v = 0 \quad (30)$$

sind und W_1 , W_2 zwei willkürliche Funktionen von x_2 , x_3 darstellen, die so gewählt werden müssen, daß U der Gl. (6) mit den Randbedingungen (15a, b) und (16a, b) genügt.

Da (29) nach E_1 aufgelöst die Differentialgleichung (24) erfüllt, erhält man durch Einsetzen von (29) in (24) und nach einigen Umformungen:

$$\begin{aligned} \beta^2 \left\{ \Delta U - \frac{f'}{f} \frac{\partial U}{\partial x_1} + k^2 f U \right\} - \sum_{i=1}^2 W_i \left\{ \left(\frac{1}{f} v_i' \right)' + k^2 v_i \right\} - \\ - \sum_{i=1}^2 \frac{v_i}{f} \Delta^* W_i = 0. \end{aligned} \quad (31a)$$

⁹⁾ Damit ist gemeint, daß ein von (28) verschiedenes U die gleichen Feldkomponenten ergeben muß.

Wegen (30) verschwindet die erste Summe von (31) und es bleibt:

$$\Delta U - \frac{f'}{f} \frac{\partial U}{\partial x_1} + k^2 f U - \frac{1}{\beta^2} \sum_{i=1}^3 v_i \Delta^* W_i = 0. \quad (31b)$$

Soll also U (6) befriedigen, so muß notwendig

$$\sum_{i=1}^3 v_i(x_1) \Delta^* W_i(x_2, x_3) = 0$$

sein, woraus wegen der linearen Unabhängigkeit der v_i

$$\Delta^* W_i = 0 \quad (i=1, 2) \quad (32)$$

folgt. Ist der Zylinderbereich einfach zusammenhängend, so ergeben sich daraus die W_i als reguläre Lösungen obiger Potentialgleichung. Die mit (29) und (32) bestimmte Funktion U muß außerdem die Randbedingungen (15a, b) und (16a, b) erfüllen, woraus weitere Einschränkungen für W_1, W_2 folgen. Nach kurzer Rechnung erhält man aus (16) ($E_2 = 0, E_3 = 0$, für $x_1 = \pm l$) die folgenden zwei linearen homogenen Systeme:

$$\left. \begin{aligned} W_{1, x_2} v'_1(l) + W_{2, x_2} v'_2(l) &= 0 \\ W_{1, x_2} v'_1(-l) + W_{2, x_2} v'_2(-l) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (33a)$$

$$\left. \begin{aligned} W_{1, x_3} v'_1(l) + W_{2, x_3} v'_2(l) &= 0 \\ W_{1, x_3} v'_1(-l) + W_{2, x_3} v'_2(-l) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (33b)$$

Die beiden Gleichungssystemen gemeinsame Determinante D lautet:

$$D = \begin{vmatrix} v'_1(l) & v'_2(l) \\ v'_1(-l) & v'_2(-l) \end{vmatrix} = v'_1(l) v'_2(-l) - v'_1(-l) v'_2(l).$$

Man hat die beiden Fälle

$$A) D=0, \quad B) D \neq 0$$

zu unterscheiden. Der Fall B liefert sofort $\frac{\partial W_i}{\partial x_k} = 0$ ($i=1, 2$) ($k=2, 3$) und daher $W_1 = \text{const.}$ und $W_2 = \text{const.}$ Für U erhält man:

$$U = \frac{\bar{E}_1(x_2, x_3) \psi(x_1)}{\beta^2} + C_1 v_1(x_1) + C_2 v_2(x_1). \quad (35)$$

Man überzeugt sich leicht, daß U nach (35) auch die Randbedingungen (15) erfüllt, also allen geforderten Bedingungen entspricht. Ferner erkennt man auch, daß die gemäß (8a, b) gebildeten Feldkomponenten unabhängig von C_1 und C_2 werden; das heißt, man kann sich von vornherein auf den Ansatz (28) beschränken.

Im Falle A) besteht die Alternative:

A¹) mindestens ein $v'_i = 0$,

A²) alle v'_i sind von Null verschieden.

Zur Diskussion von A¹) kann man etwa annehmen:

$$v'_i(l) = 0.$$

Dann ist, da die Nullstellen der linear unabhängigen Lösungen von *Sturm-Liouvilleschen* Differentialgleichungen sich trennen (und das nämliche auch für die Ableitungen gilt), $v'_1(l) \neq 0$. Wegen $D = 0$ folgt daraus notwendig $v'_2(-l) = 0$. Führt man $v'_2(l) = v'_2(-l) = 0$ in (33a, b) ein, so wird unmittelbar

$$W_1 = \text{const.}$$

Um W_2 zu berechnen, benützt man die Randbedingung (15a) ($E_2 = 0$, für $x_3 = \text{const.}$), aus welcher sich die Gleichung

$$\frac{\partial \bar{E}_1}{\partial x_2} \frac{\Psi}{\beta^2} + \frac{\partial W_2}{\partial x_2} v'_2 \Big|_{x_3 = \text{const.}} = 0$$

ergibt. Da $\frac{\partial}{\partial x_2} \bar{E}_1(x_2, x_3 = \text{const.}) = 0$ ist, bleibt $\frac{\partial W}{\partial x_2} = 0$ oder

$$W_2(x_2, x_3 = \text{const.}) = \text{const.}$$

Nach einem früher schon benützten Schluß folgt daraus wegen $\Delta^* W_2 = 0$

$$W_2(x_2, x_3) = \text{const.}$$

Im Falle A²) schließt man unmittelbar aus (15a) und der sich aus (33a, b) ergebenden Proportionalität von W_1, x_2 mit W_2, x_2 , bzw. von W_1, x_3 und W_2, x_3 auf $W_1(x_2, x_3 = \text{const.}) = \text{const.}$, bzw. $W_2(x_2, x_3 = \text{const.}) = \text{const.}$, und wie früher folgt: $W_1(x_2, x_3) = \text{const.}$, bzw. $W_2(x_2, x_3) = \text{const.}$

§ 5. Der Lechertyp.

Im § 4 wurde gezeigt, daß zu jeder möglichen Eigenschwingung $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{S}\}$ des Zylinders (mit $\beta \neq 0$ oder $E_1 \neq 0$) eine Eigenschwingung des elektrischen Typs $\{\mathfrak{E}^E, \mathfrak{S}^E\}$ gehört, so daß $E_1^E = E_1$ ist. Nach § 2 ist damit auch die Existenz von $\{\mathfrak{E}^M, \mathfrak{S}^M\}$ mit $H_1^M = H_1$ bewiesen. Somit kann sich, wie schon bemerkt wurde, $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{S}\}$ von $\{\mathfrak{E}^E + \mathfrak{E}^M, \mathfrak{S}^E + \mathfrak{S}^M\}$ nur durch ein Feld vom *Lechertyp* ($E_1^0 = H_1^0 = 0$) unterscheiden. Je nachdem ob der betrachtete Zylinder einen einfachen oder mehrfachen Zusammenhang aufweist (also der *Lechertyp* existiert oder nicht), erhält man dann für $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{S}\}$ folgende Darstellung:

$$\{\mathfrak{E}, \mathfrak{S}\} = \{\mathfrak{E}^E, \mathfrak{S}^E\} + \{\mathfrak{E}^M, \mathfrak{S}^M\}, \quad (E_1^E \neq 0, H_1^M \neq 0);$$

für Zylinder ohne Innenleiter:

$$\{\mathfrak{E}, \mathfrak{S}\} = \{\mathfrak{E}^E, \mathfrak{S}^E\} + \{\mathfrak{E}^M, \mathfrak{S}^M\} + \{\mathfrak{E}^0, \mathfrak{S}^0\};$$

für Zylinder mit Innenleiter:

$$(E_1^E \neq 0, H_1^M \neq 0).$$

Da die Konstruktion des *Lechert*typs, bzw. der Beweis seiner Nichtexistenz unmittelbar aus [1] übernommen werden kann, wird hier nur kurz darauf eingegangen. Aus (12) und (14) ergibt sich folgende Darstellung von $\{\mathfrak{E}^0, \mathfrak{S}^0\}^{10)}$:

$$V = \mathring{S}(x_2, x_3) \mathring{\Psi}(x_1); \quad (36a)$$

$$\begin{aligned} \Delta^* \mathring{S} &= \frac{1}{e_2, e_3} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{e_3}{e_2} \frac{\partial \mathring{S}}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{e_2}{e_3} \frac{\partial \mathring{S}}{\partial x_3} \right\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{g(x_3) \lambda(x_2, x_3)}} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_2} \sqrt{g(x_3)} \frac{\partial \mathring{S}}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x_3} \frac{1}{\sqrt{g(x_3)}} \frac{\partial \mathring{S}}{\partial x_3} \right\} = 0. \end{aligned} \quad (36b)$$

$$\left(\frac{1}{f} \mathring{\Psi} \right)'' + k^2 \mathring{\Psi} = 0. \quad (36c)$$

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= 0 \\ E_2 &= \frac{j\omega}{f \sqrt{g(x_3) \lambda(x_2, x_3)}} \frac{\partial \mathring{S}}{\partial x_3} \mathring{\Psi} \\ E_3 &= - \frac{j\omega}{f \sqrt{\lambda(x_2, x_3)}} \frac{\partial \mathring{S}}{\partial x_2} \mathring{\Psi} \end{aligned} \right\} \quad (37a)$$

$$\left. \begin{aligned} H_1 &= 0 \\ -\mu_0 H_2 &= \frac{1}{\sqrt{\lambda(x_2, x_3)}} \frac{\partial \mathring{S}}{\partial x_2} \left(\frac{\mathring{\Psi}}{f} \right)' \\ -\mu_0 H_3 &= \frac{1}{\sqrt{g(x_3) \lambda(x_2, x_3)}} \frac{\partial \mathring{S}}{\partial x_3} \left(\frac{\mathring{\Psi}}{f} \right)' \end{aligned} \right\} \quad (37b)$$

Dabei wurde in den (x_2, x_3) -Koordinaten ein isothermes System

$$ds^2 = \lambda(x_2, x_3) \{ dx_2^2 + g(x_3) dx_3^2 \}$$

zugrunde gelegt, welches durch *konforme* Abbildung aus den ebenen Polarkoordinaten hervorgegangen ist. Daraus ergibt sich:

¹⁰⁾ Ebensogut hätte man auch von (6), (8) ausgehen können; die sich daraus ergebende Darstellung von $\{\mathfrak{E}^0, \mathfrak{S}^0\}$ ist nur formal von der hier angegebenen verschieden.

$$x_2 = \text{zyklische Koordinate,} \quad (38a)$$

$$\text{für } x_3 \rightarrow 0 \text{ strebt } \lambda(x_2, x_3) \text{ ebenfalls gegen Null.} \quad (38b)$$

Aus dem Greenschen Satz

$$\begin{aligned} \int_F (\text{grad}^* \dot{S})^2 df &= \int_F \left\{ \frac{1}{e_2} \left(\frac{\partial \dot{S}}{\partial x_2} \right)^2 + \frac{1}{e_3} \left(\frac{\partial \dot{S}}{\partial x_3} \right)^2 \right\} df = \\ &= \oint_C \dot{S} \text{grad}_n^* \dot{S} ds, \end{aligned} \quad (39)$$

wobei F die von der Randkurve C des Zylinders eingeschlossene Fläche bedeutet, lassen sich nun, da längs C

$$\text{grad}_n^* \dot{S} = \frac{1}{e_2} \frac{\partial \dot{S}}{\partial x_2} = 0$$

ist (siehe Gl. (22)), folgende Schlüsse ziehen:

1. Ist \dot{S} eine eindeutige Funktion des Ortes¹¹⁾ (insbesondere eine periodische Funktion in x_2), so reduziert sich die Randkurve \bar{C} von (38) auf C ($x_3 = \text{const.}$), so daß das Flächenintegral identisch verschwindet¹²⁾. In diesem Falle ergeben sich nach (37a, b) sämtliche Feldkomponenten zu Null.

2. Die Existenz des *Lechertyps* ist also notwendig mit einer Mehrdeutigkeit der Funktion \dot{S} verbunden, welche jedoch die zu fordernde Eindeutigkeit der Feldkomponenten gemäß (37a, b) nicht stören darf.

Aus 1. und 2. schließt man weiter:

3. \dot{S} muß eine nichtperiodische und lineare Funktion der zyklischen Variablen x_2 sein (nichtperiodisch wegen 1. und linear wegen 2.), so daß unter Beachtung von (36b) und den Randbedingungen nur folgender Ansatz für \dot{S} bleibt:

$$\dot{S} = \text{const.} \cdot x_2. \quad (40)$$

Beachtet man die Stetigkeit des $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{S}\}$ -Feldes, so scheidet auch der Ansatz (40) im Falle zylindrischer HR. *ohne* Innenleiter aus (da (38b) und (37) unstetige Feldkomponenten längs $x_3 = 0$ liefern), während er im Falle zylindrischer HR. *mit* Innenleiter ($x_3 = c_1, x_3 = c_2$) die einzig widerspruchsfrei mögliche Felddarstellung ergibt. Diese ist also mit (40) und (37) durch

¹¹⁾ Von \dot{S} muß man im gesamten Definitionsbereich der Feldkomponenten ein reguläres Verhalten fordern, andernfalls $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{S}\}$ nach (37a, b) nicht überall stetig ausfällt.

¹²⁾ Wenn \dot{S} eine mehrdeutige Funktion in x_2 darstellt, so besteht \bar{C} nicht nur aus C , sondern noch aus einer bestimmten mehrfachzählenden Kurve, welche die Eindeutigkeit im Integrationsbereich wiederherstellt.

$$\begin{cases} E_1 = 0 \\ E_2 = 0 \\ E_3 = -\frac{j\omega}{f\sqrt{\lambda(x_2, x_3)}}\dot{\psi} \end{cases} \quad \begin{cases} H_1 = 0 \\ -\mu_0 H_2 = \frac{1}{\sqrt{\lambda(x_2, x_3)}}\left(\frac{\dot{\psi}}{f}\right)' \\ H_3 = 0 \end{cases}$$

gegeben. Das gesamte Eigenfrequenzspektrum des *Lechert*typs erhält man dann durch Integration der „Telegraphengleichung“ (36c) mit $\dot{\psi}(x_1) = 0$ am Rande.

§ 6. Einige Anwendungen.

Die im vorhergehenden geführten Existenzbeweise, bzw. die angegebenen Darstellungen der möglichen Feldtypen gelten zunächst nur unter bestimmten Glättevoraussetzungen von $f = f(x_1)$. Es wurde angenommen, daß f im Bereiche $(-l, +l)$ überall eine stetige zweite Ableitung besitzt. Doch lassen sich die gewonnenen Ergebnisse ohne weiteres auch auf stückweise glatte Funktionen übertragen. Bei einer stückweise glatten Schichtung des Dielektrikums gelten also alle früher abgeleiteten Sätze, insbesondere die Darstellung einer beliebigen elektromagnetischen Eigenschwingung durch den elektrischen und magnetischen Typ. Die strenge Durchführung des Beweises würde zu weit führen, doch soll diese wenigstens im Prinzip skizziert werden.

Dazu wird die stückweise glatte Funktion f durch *Fouriersche* Summen f_v approximiert, was mit beliebiger Genauigkeit möglich ist. Da die f_v als endliche Summen glatter Funktionen selber glatt sind, gelten für jedes v die angegebenen Sätze; physikalisch ist es dann sicherlich evident, daß diese auch für $\lim_{v \rightarrow \infty} f_v = f$ bestehen bleiben. Um den strengen Beweis dafür zu liefern, braucht man nur die Gültigkeit der Limesrelation

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \{\mathfrak{E}_v, \mathfrak{H}_v\} = \{\mathfrak{E}, \mathfrak{H}\}, \quad (41)$$

wobei $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{H}\}$, bzw. $\{\mathfrak{E}_v, \mathfrak{H}_v\}$ eine aus der f -, bzw. f_v -Verteilung hervorgegangene Eigenschwingung ist, zu zeigen.

Es wird im folgenden einfachheitshalber nur eine Sprungstelle von f zugelassen, ferner soll zunächst eine Feldverteilung des elektrischen Typs ins Auge gefaßt werden. Die Unstetigkeitsstelle von f sei an der Stelle $x_1 = l_1$. Nun wird f in zwei glatte Funktionen f_1, f_2 derart zerlegt, daß f_1 im Intervall (l, l_1) und f_2 im Intervall $(l_1, -l)$ mit f übereinstimmt. Gesucht werden zwei Lösungen der *Maxwellschen* Gleichungen $\{\mathfrak{E}^{(1)}, \mathfrak{H}^{(1)}\}, \{\mathfrak{E}^{(2)}, \mathfrak{H}^{(2)}\}$, welche für $x_3 = c$ und $x_1 = l$, bzw. $x_1 = -l$

die Randbedingung $\mathfrak{E}_i = 0$ erfüllen und an der Sprungstelle l_1 von f den Bedingungen

$$E_2^{(1)} = E_2^{(2)}, E_3^{(1)} = E_3^{(2)} \quad (42a)$$

$$H_2^{(1)} = H_2^{(2)}, H_3^{(1)} = H_3^{(2)} \quad (42b)$$

genügen. Aus (17), (18), bzw. (20) erhält man dann:

$$\left(\frac{1}{f_i} \psi_i'\right)' - \frac{\beta^2}{f_i} \psi_i + k^2 \psi_i = 0 \quad (i=1, 2) \quad (43a)$$

$$\psi_1'(x_1) = 0 \text{ für } x_1 = l, \psi_2'(x_1) = 0 \text{ für } x_1 = -l \quad (43b)$$

$$\Delta^* S + \beta^2 S = 0 \quad (43c)$$

$$S = 0, \text{ (für } x_3 = \text{const.)} \quad (43d)$$

(mit der gleichen Funktion S für den Raum 1 und den Raum 2)

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_0 E_1^{(i)} &= \frac{\beta_2}{f_i} \psi_i(x_1) S(x_2, x_3) \\ \varepsilon_0 E_2^{(i)} &= \frac{1}{e_2 f_i} \psi_i'(x_1) \frac{\partial S(x_2, x_3)}{\partial x_2} \\ \varepsilon_0 E_3^{(i)} &= \frac{1}{e_3 f_i} \psi_i'(x_1) \frac{\partial S(x_2, x_3)}{\partial x_3} \end{aligned} \right\} \quad (44a)$$

$$\left. \begin{aligned} H_1 &= 0 \\ H_2 &= \frac{j\omega}{e_3} \frac{\partial S(x_2, x_3)}{\partial x_3} \psi_i(x_1) \\ H_3 &= -\frac{j\omega}{e_2} \frac{\partial S(x_2, x_3)}{\partial x_2} \psi_i(x_1) \end{aligned} \right\} \quad (44b)$$

Aus den Anpassungsbedingungen (41a, b) erhält man mit (43a, b):

$$(45b) \quad \psi_1(l_1) = \psi_2(l_1) \text{ und } \frac{\psi_1'(l_1)}{f_1(l_1)} = \frac{\psi_2'(l_1)}{f_2(l_1)}. \quad (45a)$$

Um (43b) und (45a, b) zu befriedigen, wählt man für ψ_i ($i=1, 2$) je zwei lineare unabhängige Lösungen von (43a) $\psi_{i,1}$, $\psi_{i,2}$ und bildet die Linearkombinationen

$$\psi_i(\beta_v, k_\mu; x_1) = c_{i,1} \psi_{i,1}(\beta_v, k_\mu; x_1) + c_{i,2} \psi_{i,2}(\beta_v, k_\mu; x_1),$$

welche in Verbindung mit (43b) und (45a, b) ein lineares homogenes Gleichungssystem zur Bestimmung der $c_{i,r}$ ($i, r=1, 2$) ergeben. Die $c_{i,r}$ sind dann, und nur dann, von Null verschieden, wenn die Systemdeterminante D identisch verschwindet:

$$D=0 = \begin{vmatrix} \psi'_{1,1}(\beta_v, k_\mu; l), \psi'_{1,2}(\beta_v, k_\mu; l), & 0 & 0 \\ \frac{\psi'_{1,1}(\beta_v, k_\mu; l_1)}{f_1(l_1)}, \frac{\psi'_{1,2}(\beta_v, k_\mu; l_1)}{f_1(l_1)}, -\frac{\psi'_{2,1}(\beta_v, k_\mu; l_1)}{f_2(l_1)}, -\frac{\psi'_{2,2}(\beta_v, k_\mu; l_1)}{f_2(l_1)} \\ \psi_{1,1}(\beta_v, k_\mu; l_1), \psi_{1,2}(\beta_v, k_\mu; l_1), -\psi_{2,1}(\beta_v, k_\mu; l_1), -\psi_{2,2}(\beta_v, k_\mu; l_1) \\ 0, & 0, & \psi'_{2,1}(\beta_v, k_\mu; -l), \psi'_{2,2}(\beta_v, k_\mu; -l) \end{vmatrix} \quad (4)$$

Aus der Eigenwertgleichung (46 a)¹³ erhält man nach Berechnung der β_v aus (43 c, d) die Eigenfrequenzen k_μ des Zylinders (die Verallgemeinerung auf n Sprungstellen liegt auf der Hand und wird hier nicht weiter ausgeführt).

Es wird jetzt gezeigt, daß die mit (43), (44) und (45) bestimmten Eigenschwingungen sich auch durch den früher angeführten Grenzprozeß $\lim_{v \rightarrow \infty} f_v = f$ gewinnen lassen. Man muß also nachweisen, daß für ein genügend großes v für ψ_v außer den (sicher erfüllten) Randbedingungen $\psi'_v = 0$ (für $x_1 = \pm l$) noch die Relationen

$$\left(\frac{1}{f_v} \psi'_v \right) \Big|_{x_1 = l_1 - \varepsilon_v} = \left(\frac{1}{f_v} \psi'_v \right) \Big|_{x_1 = l_1 + \varepsilon_v} + \delta_v, \quad (45a')$$

$$\psi_v \Big|_{x_1 = l_1 - \varepsilon_v} = \psi_v \Big|_{x_1 = l_1 + \varepsilon_v} + \bar{\delta}_v \quad (45b')$$

gelten, wobei für $v \rightarrow \infty$ mit ε_v auch $\delta_v, \bar{\delta}_v$ gegen Null streben. Damit ist dann offenbar wegen (45 a), (45 b) das Bestehen der Limesrelation (41) für den elektrischen Typ bewiesen. Analoges gilt für den magnetischen Typ sowie für die Bestimmung der E_1 -Komponente einer beliebigen Eigenschwingung. Aus

$$\left(\frac{1}{f_v} \psi'_v \right)' = \left(\frac{\beta_v^2}{f_v} \psi_v - k^2 \psi_v \right)$$

erhält man durch Integration

$$\frac{1}{f_v} \psi'_v = \int_{-l}^{x_1} \left(\frac{\beta_v^2}{f_v} \psi_v - k^2 \psi_v \right) dx_1 \quad (47)$$

und daraus

$$\left(\frac{1}{f_v} \psi'_v \right)_{x_1 = l_1 + \varepsilon_v} - \left(\frac{1}{f_v} \psi'_v \right)_{x_1 = l_1 - \varepsilon_v} = \int_{l_1 - \varepsilon_v}^{l_1 + \varepsilon_v} \left(\frac{\beta_v^2}{f_v} \psi_v - k^2 \psi_v \right) dx_1.$$

¹³) Die angegebene Form der Eigenwertgleichung ist für den Fall einer Sprungstelle ($n=1$) nicht sehr zweckmäßig und wurde hier nur deshalb angeführt, weil (46 a) sofort die Verallgemeinerung auf $n > 1$ gestattet.

Da der Integrand im rechts stehenden Integral wegen der zu fordernden Endlichkeit der Feldkomponenten für jedes v unterhalb einer festen Schranke bleibt, folgt daraus unmittelbar (45a'). Durch nochmalige Integration von (47) erhält man auf die gleiche Weise die Beziehung (45b').

Abschließend sei noch die praktische Seite der Berechnung der Eigenschwingungen unter den gleichen Voraussetzungen wie früher (nur eine Sprungstelle im Dielektrikum) für den elektrischen Typ näher ausgeführt. Um die unbequeme Form der Eigenwertgleichung (46a) zu vermeiden, wählt man von vornherein im Raume 1 und 2 je eine Lösung ψ_i von (43a), für welche $\psi'_1 = 0$ ($x_1 = l$) und $\psi'_2 = 0$ ($x_1 = -l$) gilt. Dann ergibt (45a, b) folgende Eigenwertgleichung

$$\begin{aligned} f_2(l_1) \psi_1(\beta_v, k_\mu; l_1) \psi_2(\beta_v, k_\mu; l_1) - \\ - f_1(l_1) \psi_1(\beta_v, k_\mu; l_1) \psi'_2(\beta_v, k_\mu; l_1) = 0 \end{aligned} \quad (46b)$$

zur Berechnung der möglichen Eigenfrequenzen k_μ . Wie man sieht, geht die spezielle geometrische Form des Zylinders in (46b) nur durch die β_v ein.

Zum Beispiel erhält man im Falle eines Kreiszyllinders, welcher durch $x_1 = l_1$ in zwei homogene dielektrische Schichten $\epsilon_1 = c_1 \epsilon_0$, $\epsilon_2 = c_2 \epsilon_0$ geteilt wird, nachstehende Ergebnisse: Zunächst liefert die Integration von

$\Delta^* S + \beta^2 S = 0$ mit $S = 0$, für $x_3 = r = R$ (R = Zylinderradius) als vollständiges Lösungssystem der S_β folgende Funktionen:

$$S_\beta(x_2, x_3) = J_m \left(\frac{y_{m,n}}{R} r \right) \frac{\sin}{\cos} \left\{ m \varphi; \beta_v = \frac{y_{m,n}}{R}, \varphi = x_2, \right.$$

wobei $y_{m,n}$ die n -te Nullstelle der m -ten Besselfunktion bedeutet. Ferner erhält man aus (43a, b) für ψ_i ($i = 1, 2$) die Ausdrücke:

$$\psi_1(x_1) = \cos \gamma_1(x_1 - l), \quad \gamma_1^2 = \epsilon_1 k^2 - \beta_v^2 = \epsilon_1 k^2 - \left(\frac{y_{m,n}}{R} \right)^2$$

$$\psi_2(x_1) = \cos \gamma_2(x_1 + l), \quad \gamma_2^2 = \epsilon_2 k^2 - \beta_v^2 = \epsilon_2 k^2 - \left(\frac{y_{m,n}}{R} \right)^2,$$

so daß für diesen Fall die Gleichung (46b) die Gestalt

$$\begin{aligned} \epsilon_2 \left[\sqrt{\epsilon_1 k^2 - \left(\frac{y_{m,n}}{R} \right)^2} \operatorname{tg} \sqrt{\epsilon_1 k^2 - \left(\frac{y_{m,n}}{R} \right)^2} (l_1 - l) = \right. \\ \left. = \epsilon_1 \left[\sqrt{\epsilon_2 k^2 - \left(\frac{y_{m,n}}{R} \right)^2} \cdot \operatorname{tg} \sqrt{\epsilon_2 k^2 - \left(\frac{y_{m,n}}{R} \right)^2} \cdot (l_1 + l) \right] \right. \end{aligned}$$

annimmt. Weitere Beispiele dieser Art sind in [2] ausführlich behandelt.

Bemerkungen zum Zweikörperproblem der Elektrodynamik*).

Von

Peter Havas.

Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, U. S. A.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. März 1949.)

Es wird an Hand eines Beispiels gezeigt, daß es Bewegungen ungleicher Ladungen in einem Kraftfeld gibt, bei denen das jeweils von einem Teilchen erzeugte Feld niemals das andere Teilchen erreichen kann. Daher bewegen sich die zwei Ladungen vollkommen unabhängig voneinander. Ferner wird darauf hingewiesen, daß die mehrfach vorgeschlagenen klassischen Theorien der Paarerzeugung und -vernichtung, die diese als ein Einkörperproblem darzustellen suchen, nicht die charakteristischen Schwierigkeiten des elektrodynamischen Mehrkörperproblems vermeiden können.

Einleitung.

Während das Zweikörperproblem der *Newtonschen* Mechanik keinerlei Schwierigkeiten bereitet, ist noch sehr wenig zur Lösung dieses Problems in der Elektrodynamik beigetragen worden. Dies liegt daran, daß in der Elektrodynamik (wie überhaupt in der relativistischen Mechanik) die Wechselwirkung zweier Teilchen nicht allein von ihrem Abstand in einem gegebenen Zeitpunkt abhängt, da sich keine Wirkung mit Überlichtgeschwindigkeit ausbreiten kann. Die Bewegungsgleichungen enthalten die Lage, Geschwindigkeit und Beschleunigung des einen Teilchens zu einer anderen Zeit als die des anderen. Formal ist es natürlich möglich, mit Hilfe der *Taylorschen* Reihenentwicklung dieselbe Zeit einzuführen¹⁾. Dies führt aber zu nichtlinearen Differentialgleichungen unendlich hoher Ordnung. Für die Behandlung solcher Gleichungen fehlt nun anscheinend noch das mathematische Rüstzeug. Diese mathematischen Schwierigkeiten bestehen, gleichgültig ob die Wechselwirkung durch retardierte oder avancierte Felder oder eine

*) Herrn Prof. Dr. *Karl Przibram* zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ *G. Herglotz*, Nachr. Götting. Ges. 357 (1903); *G. Nordström*, Proc. Acad. Amsterdam 22, 145 (1920); *L. Page*, Physic. Rev. 24, 296 (1924).

Kombination beider beschrieben wird²⁾, und ob Strahlungsdämpfung in Betracht gezogen wird oder nicht.

Bisherige Versuche der Lösung des Zweikörperproblems nehmen entweder an, daß die Masse des einen Teilchens unendlich ist, was einer Reduktion auf das Einkörperproblem gleichkommt³⁾, oder berücksichtigen die relativistischen Effekte nur in erster Näherung⁴⁾, oder entwickeln eine Methode sukzessiver Approximationen für den Fall, daß das Verhältnis der Massen der Teilchen sehr klein ist⁵⁾.

Wir wollen hier zwei Sonderfälle betrachten, die beide die Schwierigkeiten des Problems illustrieren. Erstens wird an einem Beispiel gezeigt, daß das Problem zweier ungleicher Ladungen in einem Kraftfeld Lösungen besitzt, bei denen das jeweils von einem Teilchen erzeugte Feld niemals das andere Teilchen erreichen kann. Daher bewegen sich die zwei Ladungen vollkommen unabhängig voneinander, d. h. sie haben nicht etwa *Coulombsche*, sondern überhaupt keine Wechselwirkung. Zweitens untersuchen wir die von mehreren Seiten vorgeschlagenen klassischen Theorien der Paarerzeugung und -vernichtung, die diese Prozesse auf das Einkörperproblem zurückzuführen suchen. Es wird darauf hingewiesen, daß in diesem Falle die Bewegungsgleichungen die Lage, Geschwindigkeit und Beschleunigung eines Teilchens zu zwei verschiedenen Zeiten enthalten müssen, so daß jede solche Theorie mit allen Schwierigkeiten des Mehrkörperproblems behaftet bleibt.

Zwei ungleiche Ladungen in einem Kraftfeld.

Der erste Versuch einer Berechnung der Rückwirkung der Strahlung auf eine beschleunigte Ladung wurde von *Lorentz*⁶⁾ unternommen. Er betrachtete eine ausgedehnte Ladung und berechnete die Wirkung ihrer verschiedenen Teile aufeinander. Er erhielt eine unendliche Reihe in Potenzen des Elektronenradius. Das vom Radius unabhängige Glied ergab die Strahlungsdämpfung; alle anderen Glieder waren von der besonderen Form der angenommenen Ladungsverteilung abhängig. Im Falle einer Punktladung divergierte der Ausdruck.

Die von *Lorentz* als nur näherungsweise gültig angenommenen Gleichungen wurden für Punktladungen neuerdings mehr-

²⁾ Vgl. *P. Havas*, *Physic. Rev.* **74**, 456 (1948) und dortige Literaturangaben.

³⁾ *A. Sommerfeld*, *Atombau und Spektrallinien* (F. Vieweg, Braunschweig 1924), 4. Auflage, S. 408.

⁴⁾ *C. G. Darwin*, *Phil. Mag.* **39**, 537 (1920); *P. R. Wallace*, *Amer. Journ. of Math.* **63**, 729 (1941).

⁵⁾ *J. L. Synge*, *Proc. Roy. Soc. (A)* **177**, 118 (1940).

⁶⁾ *H. A. Lorentz*, *Collected Papers* (M. Nijhoff, Haag 1936), Bd. 2, S. 281 und 343; *The Theory of Electrons* (Teubner, Leipzig 1909), S. 49 und 253.

fach abgeleitet⁷⁾, und *Dirac* schloß, daß gute Gründe vorlagen, sie innerhalb der Grenzen der klassischen Theorie für exakt zu halten.

Die Gleichungen lauten in vierdimensionaler Schreibweise⁸⁾

$$m_a v_a'^{\mu} = e_a \sum_{\substack{\text{ret} \\ k \neq a}} F_{\nu}^{\mu (k)} v_a^{\nu} + e_a e F_{\nu}^{\mu} v_a^{\nu} + \frac{2}{3} e_a^2 (v_a'^{\mu} + v_a'^2 v_a^{\mu}). \quad (1)$$

m_a , e_a und v_a sind die Masse, Ladung und Vierergeschwindigkeit des a -ten Teilchens. Striche bedeuten Ableitung nach der Eigenzeit. $\text{ret } F_{\nu}^{\mu (k)}$ sind die Komponenten des vom k -ten Teilchen erzeugten retardierten Feldes, $e F_{\nu}^{\mu}$ die eines beliebigen Kraftfeldes, das eine Lösung der *Maxwellschen* Gleichungen im leeren Raum ist; alle Felder sind im Weltpunkt des a -ten Teilchens zu nehmen. Die Lichtgeschwindigkeit ist gleich eins gesetzt.

Wir betrachten nun eine Ladung, die sich in der x -Richtung bewegt und unter dem Einfluß eines über den ganzen Raum erstreckten konstanten elektrischen Feldes E steht, das nur eine x -Komponente besitzt. Die Gleichung (1) reduziert sich zu

$$m_a x_a'' = e_a E t' + \frac{2}{3} e_a^2 [x''' + (t'^2 - x'^2) x'] \quad (2)$$

und eine zweite Gleichung, die aber von (2) nicht unabhängig ist, da das Quadrat der Vierergeschwindigkeit gleich eins sein muß. Daher haben wir noch die Beziehungen

$$t'^2 - x'^2 = 1 \quad t' t'' - x' x'' = 0 \quad (3)$$

und schließlich

$$m_a x_a'' = e_a E (1 + x'^2)^{\frac{1}{2}} + \frac{2}{3} e_a^2 \left(x''' + \frac{x' x''^2}{1 + x'^2} \right). \quad (4)$$

Diese Gleichung ist zuerst von *Schott*⁹⁾ angegeben und gelöst worden. Mit der Bezeichnung

$$\frac{e_a E}{m_a} s + C_1 e^{\frac{3 m_a}{2 e_a^2} s} + C_2 = A$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} x' &= \mathfrak{S} \sin A \\ t' &= \mathfrak{C} \cosh A \\ dx/dt &= \mathfrak{T} g A, \end{aligned} \quad (5)$$

⁷⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) 167, 148 (1938); L. Infeld u. P. R. Wallace, Physic. Rev. 57, 797 (1940); N. E. Fremberg, Proc. Roy. Soc. (A) 188, 18 (1946).

⁸⁾ Über die Annahmen, die dieser Gleichung zugrunde liegen, siehe P. Havas, a. a. O.

⁹⁾ G. A. Schott, Phil. Mag. 29, 49 (1915). Dieselbe Lösung auch bei C. J. Eliezer, Rev. Mod. Phys. 19, 147 (1947).

wobei s die Eigenzeit bedeutet und C_1 und C_2 willkürliche Konstanten sind. Daher kann nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch die Beschleunigung willkürlich vorgegeben werden. Diese Eigenschaft des *Lorentz*-Elektrons ist in der Literatur vielfach diskutiert worden¹⁰⁾, und es wurden mehrere Methoden vorgeschlagen, um die überschüssigen („nichtphysikalischen“) Lösungen auszuschließen. In unserem Falle ergeben alle diese Methoden $C_1 = 0$, und wir erhalten dieselbe Lösung, wie wenn gar keine Strahlungsrückwirkung vorhanden wäre. Nun kann s eliminiert werden, und wir erhalten nach leichter Rechnung

$$(x - x_a)^2 - (t - t_a)^2 = \left(\frac{m_a}{e_a E} \right)^2, \quad (6)$$

wobei x_a und t_a zwei neue Konstanten sind. Diese Lösung wurde zuerst von *Born*¹¹⁾ gefunden und wird als Hyperbelbewegung bezeichnet.

Wir werden uns der Einfachheit halber im folgenden nur mit dieser Bewegung beschäftigen und erst im nachhinein diskutieren, wie weit unser Resultat auch für andere Ausgangsgleichungen, andere Kraftfelder und „nichtphysikalische“ Lösungen gültig bleibt.

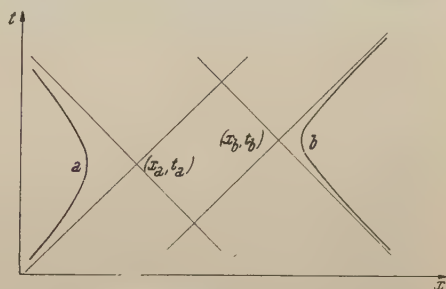


Abb. 1. Zwei ungleiche Ladungen im konstanten elektrischen Feld.

Die Bahn unseres Teilchens ist ein Ast einer Hyperbel in der $x-t$ -Ebene. Sie ist in Abb. 1 durch die Kurve (a) dargestellt, zugleich mit den Asymptoten. Wir sehen, daß das Teilchen mit Lichtgeschwindigkeit aus dem Unendlichen kommt, durch das Feld gebremst wird, sich im Endlichen umkehrt und mit zur Lichtgeschwindigkeit anwachsender Geschwindigkeit wieder ins Unendliche zurückläuft.

Nun werden bekanntlich die Bahnen von in der x -Richtung fortschreitenden Lichtstrahlen, retardierten und avancierten Feldern durch den Asymptoten unserer Hyperbel parallele Geraden dargestellt. Das heißt aber, daß keine von einem Weltpunkt des Teilchens ausgehende Wirkung jemals das rechts von den beiden Asymptoten gelegene Gebiet erreichen kann, oder, anders ausgedrückt, daß dieses Gebiet ständig ein Teil des Zwischengebietes der Ladung ist, d. h. außerhalb ihres Lichtkegels liegt.

¹⁰⁾ Vgl. z. B. G. A. Schott, a. a. O.; P. A. M. Dirac, a. a. O.; C. J. Eliezer, a. a. O.

¹¹⁾ M. Born, Ann. Physik 30, 1 (1909); vgl. auch M. v. Laue, Die Relativitätstheorie (Vieweg, Braunschweig 1921), 4. Auflage, Bd. 1, S. 155. In diesen Arbeiten ist auch das vom Teilchen erzeugte Feld angegeben.

Wir betrachten nun die Bahn eines Teilchens entgegengesetzter Ladung, das sich ebenfalls entlang der x -Achse bewegt. Wir haben nun

$$(x - x_b)^2 - (t - t_b)^2 = \left(\frac{m_b}{e_b E} \right)^2, \quad (7)$$

wobei m_b und e_b die Masse und Ladung dieses Teilchens und x_b und t_b Konstanten sind und wir den in entgegengesetzter Richtung gekrümmten Hyperbelast nehmen müssen. Diese Bahn ist in Abb. 1 mit (b) bezeichnet.

Den obigen analoge Betrachtungen zeigen, daß keine von diesem Teilchen ausgehende Wirkung das Gebiet links von den Asymptoten seiner Bahn erreichen kann. Außerdem sehen wir, daß die Bahn des zweiten Teilchens ständig im Zwischengebiet des ersten Teilchens liegt, falls nur der Mittelpunkt seiner Hyperbel sich ständig im Zwischengebiet befindet, und umgekehrt; d. h. falls

$$(x_a - x_b)^2 - (t_a - t_b)^2 > 0 \quad \text{und} \quad x_a < x_b \quad (8)$$

ist. Gerade so ein Fall ist in Abb. 1 dargestellt. Da keine von einem Teilchen ausgehende Wirkung das andere erreichen kann, ist aber diese Kombination von zwei Lösungen von Einteilchenproblemen eine Lösung des Zweikörperproblems.

Die angegebene Lösung ist nicht an die besondere Form der Gleichung (1) gebunden: sie ist unabhängig von der Strahlungsrückwirkung, da ja (6) und (7) auch Lösungen der Bewegungsgleichungen ohne Rückwirkung sind, und unabhängig davon, ob die von den Teilchen erzeugten Felder als retardiert oder avanciert angenommen werden, da die Bahnen ständig sowohl außerhalb des Vorkegels als auch des Nachkegels des anderen Teilchens liegen¹²⁾. Ferner ist es nicht nötig, sich auf den eindimensionalen Fall zu beschränken; die y - und z -Koordinaten der zwei sich in der x -Richtung bewegenden Teilchen müssen nicht gleich sein¹³⁾. Die Gleichungen (6) und (7) werden davon nicht betroffen; Abb. 1 stellt nun die Projektion der Bewegungen auf die x - t -Ebene dar. Teilchen a übt keine Wirkung im Gebiet rechts von den Hyperebenen $(x - x_a)^2 - (t - t_a)^2 = 0$ aus, da diese den Vor-, bzw. Nachkegel der un-

¹²⁾ Wie bei *P. Havas*, a. a. O., ausgeführt wurde, kann keine Feldtheorie Gleichungen der Form (1), aber ohne das Strahlungsdämpfungsglied, liefern; dagegen steht es aber Fernwirkungstheorien frei, beliebige (relativistisch invariante) Bewegungsgleichungen zu postulieren; vgl. *J. Frenkel*, *Z. Physik* 32, 518 (1925); *A. D. Fokker*, *Z. Physik* 58, 386 (1929); *J. L. Synge*, a. a. O.

¹³⁾ Die allgemeine Lösung der Gleichung (1) ist bis jetzt nur im Falle der Bewegung in der Richtung der Kraftlinien eines konstanten elektrischen Feldes (und im feldfreien Falle) bekannt, so daß wir nur diesen Fall quantitativ diskutieren können.

endlich fernen Endpunkte der Bahn darstellen, und analog wirkt Teilchen b nicht im Gebiet links von den Hyperebenen $(x - x_b)^2 - (t - t_b)^2 = 0$. Daher bleibt auch die Bedingung (8) unverändert bestehen.

Ebenso müssen wir uns nicht auf den Fall eines konstanten Feldes und der Hyperbelbewegung beschränken. Jede (eventuell auch „nichtphysikalische“) Lösung des Einkörperproblems, in der das Teilchen, entlang einer Geraden mit Lichtgeschwindigkeit aus dem Unendlichen kommend, sich im Endlichen umkehrt und wieder ins Unendliche zur Lichtgeschwindigkeit beschleunigt wird, verläuft innerhalb zweier Asymptoten wie im oben betrachteten Fall; ein zweifaches Kreuzen der Asymptoten durch die Bahn ist unmöglich, da dazu Überlichtgeschwindigkeit erforderlich wäre. Dann können aber alle obigen Überlegungen wieder angewandt werden, und wir erhalten wieder die Beziehung (8) zwischen den Koordinaten der Asymptotenschnittpunkte als Bedingung dafür, daß die zwei Teilchen einander während ihrer ganzen Bewegung nicht beeinflussen können.

Betrachten wir nun dieses Problem von einer anderen Seite: Es sei die Lage zweier ungleicher Ladungen in einem Kraftfeld zu einem bestimmten Zeitpunkt vorgegeben. Falls ihr Abstand einen bestimmten Wert überschreitet (im Falle des konstanten Feldes beträgt dieser Minimalabstand $(m_a/e_a + m_b/e_b)/E$), entsprechen bestimmten Anfangsgeschwindigkeiten Lösungen, bei denen die Teilchen einander nicht beeinflussen können; anders ausgedrückt, bestimmte Anfangsbedingungen implizieren eine solche Vorgeschichte der Teilchen, daß sie nicht aufeinander wirken können. Dies kann sogar der Fall sein, wenn sich beide Teilchen gleichzeitig in Ruhe befinden (im Falle des konstanten Feldes bedeutet das, daß die Mittelpunkte der beiden Hyperbeln die gleiche Zeitkoordinate haben, da dann die Teilchen sich gleichzeitig im Umkehrpunkte ihrer Bahn befinden). Gerade in diesem Falle würde man natürlich fürs erste das einfache *Coulombsche* Gesetz als eine gute Annäherung der Wechselwirkung empfinden und als Ausgangspunkt sukzessiver Approximationen nehmen; es ist aber klar, daß solche Methoden ganz ungeeignet sind, Lösungen des obigen Charakters aufzufinden.

Unser Beispiel ist wohl kaum von praktischer Bedeutung, da das gänzliche Fehlen einer Wechselwirkung wesentlich durch Feld und Bewegung im Unendlichen bedingt ist¹⁴⁾. Prinzipiell

¹⁴⁾ Es ist aber anzunehmen, daß Bewegungen möglich sind, die zwar nicht gänzlich, aber doch im wesentlichen ohne Wechselwirkung verlaufen, auch wenn sie im Unendlichen nicht mit Lichtgeschwindigkeit erfolgen, wenn sie nur von genügend großen Entfernungen an so wie in unserem Beispiel verlaufen. Dann kann zwar die von einem Teilchen im Unendlichen hervorgerufene Wirkung das zweite Teilchen im Endlichen erreichen, ist aber unendlich schwach.

aber hat die Existenz auf den ersten Blick so unerwarteter Lösungen des Zweikörperproblems ein gewisses Interesse, da sie die Unterschiede zwischen Theorien instantaner¹⁵⁾ und nicht-instanter Wirkung deutlich zum Vorschein bringt¹⁶⁾.

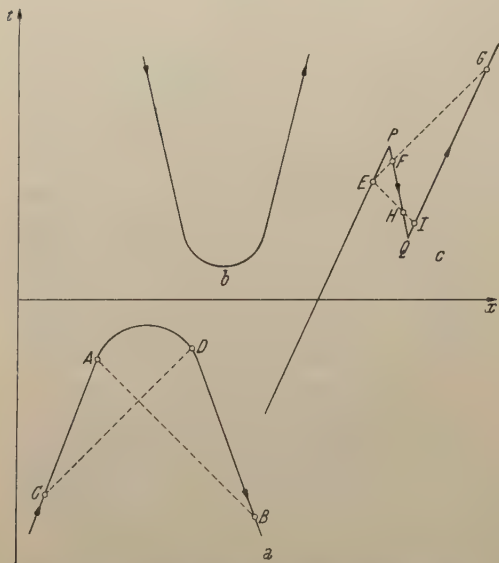


Abb. 2. Rückläufige Weltlinien (nach Stückelberg und Feynman).

Klassische Theorien der Paarverzeugung und Paarvernichtung.

Mehrere Autoren¹⁷⁾ haben bemerkt, daß die Bewegung einer Ladung in einem Kraftfeld als Bewegung einer Ladung entgegengesetzten Vorzeichens beschrieben werden kann, falls die Eigenzeit ebenfalls entgegengesetztes Vorzeichen hat¹⁸⁾. Diese Tatsache wurde von Stückelberg und Feynman (a. a. O.) benützt, um eine klassische Theorie der Paarverzeugung und -vernichtung vorzuschlagen. Diese Prozesse werden von ihnen durch die Weltlinie eines einzigen Teilchens beschrieben, das aber in einem Teil seiner

¹⁵⁾ Vgl. z. B. den Artikel von R. Reiff und A. Sommerfeld in Encykl. d. math. Wissenschaften (Teubner, Leipzig 1904–1922), Bd. 5/2, S. 3.

¹⁶⁾ Die Existenz solcher Lösungen hätte wohl schon vor vierzig Jahren bemerkt werden können; es ist mir aber kein Hinweis darauf in der Literatur bekannt. Eine Arbeit von S. R. Milner, Phil. Mag. 41, 405 (1921) enthält zwar einen Sonderfall unseres Beispiels ($x_a = x_b$, $m_a = m_b$, $e_a = -e_b$), aber Milner erkannte nicht, daß er die vollständige Lösung mit Einschluß der Wirkungen der Ladungen aufeinander gefunden hatte; in einer Fußnote (S. 415) stellte er fest, daß sein Beispiel nicht zeige, ob eine (Coulombsche) Wechselwirkung der Ladungen eingeschlossen werden müsse, da sie jedenfalls gegen die Wirkung des äußeren Kraftfeldes vernachlässigbar wäre. Dieses Übersehen ist wohl dem zuzuschreiben, daß seine Rechnung noch auf Grund der Lorentzschen Vorstellungen erfolgte und damit die Annahme von Punktladungen die Einführung eines unendlich starken äußeren Feldes erforderte; ferner setzte er unerlaubterweise die von den Ladungen erzeugten Felder außerhalb ihrer Lichtkegel fort.

¹⁷⁾ E. C. G. Stückelberg, Helv. Phys. Acta 14, 588 (1941) und 15, 23 (1942); M. Schönberg, Physic. Rev. 69, 211 (1946) und Summa Bras. Math. 1, 41 u. 77 (1946); R. P. Feynman, Physic. Rev. 74, 939 (1948).

¹⁸⁾ Stückelberg führt statt dessen einen neuen Parameter ein, der sich nur um den Faktor $\pm m$ von der Eigenzeit unterscheidet.

Bahn in der Zeit rückläufig ist. In Abb. 2 stellt (a) Paarvernichtung, (b) Paarerzeugung dar (*Stückelberg*), da eine Beobachtung zu einer bestimmten Zeit entweder kein oder zwei anscheinend entgegengesetzt geladene Teilchen vorfinden würde. (c) zeigt den Durchgang eines Teilchens durch einen Potentialwall, der einem Beobachter als Erzeugung eines Paares im Punkte Q und darauffolgende Vernichtung des ursprünglich vorhandenen und des in Q erzeugten Teilchens entgegengesetzter Ladung im Punkte P erscheint (*Feynman*).

Beide Autoren erhofften anscheinend, eine wesentliche Vereinfachung der Beschreibung solcher Prozesse erreicht zu haben, indem sie formal auf Einkörperprobleme zurückgeführt wurden. Durch diese formale Vereinfachung kann aber keineswegs die charakteristische Schwierigkeit des relativistischen Mehrkörperproblems vermieden werden, nämlich die Berücksichtigung der retardierten (bzw. avancierten) Wirkungen.

Dies ist eine Folge dessen, daß eine in der Zeit rückläufige Weltlinie in jedem ihrer Weltpunkte den Lichtkegel anderer ihrer Weltpunkte schneidet; anders ausgedrückt, daß eine solche Linie aus Punktepaares besteht, die zwar räumlich und zeitlich getrennt sind, aber trotzdem den Weltabstand null haben, beispielsweise die Punktepaares AB oder CD in Abb. 2. Dies ist nicht etwa dem zuzuschreiben, daß in (a) oder (b) infolge der besonderen Form der von *Stückelberg* angegebenen Weltlinien das Teilchen sich streckenweise mit Überlichtgeschwindigkeit bewegt; wir haben denselben Effekt in (c), obwohl in diesem Falle das Teilchen ständig Unterlichtgeschwindigkeit besitzt. Nichtsdestoweniger holt es z. B. sein eigenes, im Weltpunkte E ausgesandtes Feld in F wieder ein, da es ja in diesem Teil der Bahn in frühere Zeiten zurückläuft; in G hat es sowohl das in E als auch das in F ausgesandte Feld eingeholt. Umgekehrt steht es in E bereits unter dem Einfluß der in H und I ausgesandten Felder.

Wenn solche Bahnen erlaubt sein sollen, muß also die Wechselwirkung eines Teiles der Bahn mit der anderen in Betracht gezogen werden, was der Wechselwirkung verschiedener Teilchen im regulären Mehrkörperproblem entspricht. Diese Wechselwirkung wurde aber von beiden Autoren nicht in Rechnung gezogen. In *Stückelbergs* Theorie wäre es notwendig, die zur äußeren Kraft zusätzliche Wirkung auf die Ladung von anderen Teilen ihrer Bahn in die Bewegungsgleichungen einzufügen. In *Feynmans* Theorie ist die Rückwirkung des Teilchens zwar in den Ausgangsgleichungen implizit enthalten; dagegen ist seine Deutung dieser Rückwirkung als elektromagnetische Masse nicht genügend, da, wie aus dem Obigen hervorgeht, es nicht erlaubt ist, anzunehmen, daß zwei Punkte

der Bahn, deren Weltabstand sehr klein ist, auch räumlich und zeitlich nahe beieinanderliegen, sobald rückläufige Bahnen zugelassen werden¹⁹⁾.

Die Berücksichtigung der Wechselwirkung bringt aber eine neue Schwierigkeit in den Formalismus der Theorie ein²⁰⁾. Wie bereits von *Schönberg* (a. a. O.) bemerkt wurde, bewegt sich in der gewöhnlichen Formulierung der Theorie ein in der Zeit rückläufiges Teilchen zwar in einem äußeren Kraftfeld wie ein Teilchen entgegengesetzter Ladung, aber das von ihm selbst hervorgerufene Feld entspricht seiner wirklichen Ladung.

Hingegen wird ein anderer Einwand gegen die Theorie, den *Stückelberg* selbst vorbringt²¹⁾, durch die Berücksichtigung der Wechselwirkung hinfällig.

Der Einwand lautet, daß diese Theorie unserem Kausalbegriff widerspricht. Denn wisse man durch eine Messung die Lage und Geschwindigkeit einer Ladung im Weltpunkte *A* der Abb. 2, dann könne man durch nachherige geeignete Wahl eines Kraftfeldes nun eine Weltlinie der Form (*a*) erzeugen; man wisse also, daß es schon vorher ein Teilchen entgegengesetzter Ladung gegeben habe, das nun das erste Teilchen treffen und vernichten werde. Die vorherige Existenz des Teilchens würde also von unserer späteren Wahl des Kraftfeldes abhängen.

Nun haben wir aber gerade gefunden, daß das Teilchen in *A* bereits der vom Bahnpunkte *B* ausgehenden Wirkung unterworfen ist. Die Messung in *A* ergibt also Lage und Geschwindigkeit des Teilchens unter dem Einfluß des zweiten Teilchens, der natürlich bereits in diesem Zeitpunkt in den Bewegungsgleichungen zum Ausdruck kommt. Physikalisch steht daher bereits fest, daß zwei Teilchen vorhanden sind²²⁾. Es steht uns allerdings frei, durch geeignete Wahl eines Kraftfeldes eine Vernichtung dieses Paares hervorzurufen oder nicht, und dementsprechend die Weltlinie der zweiten Ladung als rückläufigen Teil der Weltlinie der ersten Ladung beschreiben zu

¹⁹⁾ Wird die Rückwirkung vollständig in Betracht gezogen, dann bewegt sich das Teilchen im sonst feldfreien Raum nicht mehr mit konstanter Geschwindigkeit, d. h. (*c*) besteht nicht mehr aus Geraden. Der Nachweis, daß rückläufige Bewegungen dieser Art trotzdem möglich sind, würde nun die Lösung des Dreikörperproblems erfordern.

²⁰⁾ Für den Hinweis auf diese Schwierigkeit bin ich Professor *G. Beck* zu Dank verpflichtet.

²¹⁾ In der zweiten zitierten Arbeit, S. 29.

²²⁾ Stünde hingegen das Teilchen in *A* nicht unter dem Einfluß einer von *B* ausgehenden Wirkung, dann könnten nach dem Obigen eben *A* und *B* unter keinen Umständen derselben rückläufigen Weltlinie angehören und es könnte keine Paarvernichtung stattfinden.

können oder nicht²³⁾. Unserer Willkür ist aber nicht die vorherige Existenz der zweiten Ladung unterworfen, sondern bloß ihre formale Beschreibung.

Eine Beschreibung von Teilchenpaaren mittels einer einzigen (rückläufigen) Weltlinie widerspricht also nicht dem Kausalprinzip. Eine korrekte solche Beschreibung kann keine physikalisch anderen Züge haben als eine mittels zweier Teilchen; ebenso zeigt sie mathematisch dieselben Schwierigkeiten wie das Zweikörperproblem. Der Beweis aber, daß ein widerspruchsfreies System von Bewegungsgleichungen aufgebaut werden kann, das auch tatsächlich solche rückläufige Weltlinien als Lösungen besitzt, ist erst zu erbringen.

²³⁾ Da natürlich jede Rechnung, die nicht alle Teilchen des Weltalls umschließt, eine Näherung ist, steht es uns auch im letzteren Falle frei, die Weltlinie der zweiten Ladung als rückläufigen Teil der Weltlinie einer in der Rechnung nicht berücksichtigten dritten Ladung aufzufassen. Mit anderen Worten, die Beschreibung aller Ladungen eines Vorzeichens als rückläufige Teile von Weltlinien der Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens bedingt die Annahme, daß alle in einem bestimmten Zeitpunkt existierenden Teilchen dieses Vorzeichens einmal erzeugt wurden oder vernichtet werden.

Wechselwirkung schneller Neutronen mit den schwersten stabilen Kernen (Bi, Pb, Tl und Hg)*).

Von

Karl Lintner.

II. Physikalisches Institut der Universität Wien.

Mitteilung des Institutes für Radiumforschung Nr. 460.

Mit 15 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. April 1949.)

Einleitung.

Für die Kernphysik ist die Kenntnis der Größe der Wirkungsquerschnitte für die einzelnen Kernprozesse von großer Bedeutung. Es gibt einige zusammenfassende Berichte, die diesem Bedürfnis des Kernphysikers Rechnung tragen. So z. B.: *H. A. Bethe* und *M. S. Livingston*¹⁾ oder *K. Diebner*, *W. Herrmann* und *E. Graßmann*²⁾. Eine neuere Zusammenfassung von Wirkungsquerschnitten von thermischen Neutronen befindet sich in dem Buch „The Science and Engineering of Nuclear Power“³⁾. Ferner ist eine Zusammenstellung aller Absorptionsquerschnitte thermischer Neutronen, die auf Grund der Aktivitätsmessung des entstehenden Kernes erfolgten, im *Physical Review* des Jahres 1947⁴⁾ erschienen. Von noch größerem Interesse ist die Abhängigkeit dieser Querschnitte von der Energie der einfallenden Neutronen. Die großartige Entwicklung des „neutron velocity selector“ in den verschiedenen Bauarten gibt die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte — in den meisten Fällen handelt es sich um den Totalquerschnitt — von der Neutronenenergie genauestens zu untersuchen. Solche Untersuchungen wurden während des Krieges in USA. in großer Zahl durchgeführt und sind in einer zusammenfassenden Arbeit im *Reviews of Modern Physics*⁵⁾ enthalten.

*) Meinem verehrten Lehrer Prof. Dr. *Karl Przibram* mit den herzlichsten ergebensten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ *H. A. Bethe* u. *M. S. Livingston*, *Rev. Mod. Phys.* **9**, 245 (1937).

²⁾ *K. Diebner*, *W. Herrmann*, *E. Graßmann*, *Physikal. Z.* **21**, 440 (1942).

³⁾ *The Science and Engineering of Nuclear Power*, Addison-Wesley Press Inc.

⁴⁾ *L. Seren*, *H. N. Friedlander*, *S. H. Turkel*, *Physic. Rev.* **72**, 888 (1947).

⁵⁾ *H. H. Goldsmith*, *H. W. Ibser*, *B. T. Feld*, *Rev. Mod. Phys.* **19**, 259 (1947).

Über die Bestimmung der Wirkungsquerschnitte für schnelle Neutronen liegen nur sehr wenige Arbeiten vor. Zur Bestimmung der Querschnitte nach den üblichen Methoden ist die Kenntnis der absoluten Neutronenintensität notwendig. Außerdem ist die Erzeugung von schnellen energiehomogenen Neutronen erwünscht.

Viel weniger experimentellen Aufwand verlangt es, die relativen Querschnitte zu bestimmen, diese Messung wurde daher auch in vielen Fällen durchgeführt⁶⁾. Bei Beryllium wurde der Querschnitt für einen $n, 2n$ -Prozeß absolut gemessen. *L. I. Rusinow*⁷⁾ fand ihn in der Größenordnung von 0,1 barns. Ebenfalls bei Beryllium stellen *E. Fünfer* und *W. Bothe*⁸⁾ fest, daß der Querschnitt des $n, 2n$ -Prozesses dem geometrischen Kernquerschnitt (0,3 barns) nahek kommt, ihn vielleicht sogar etwas übersteigt.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun die Wirkungsquerschnitte für Neutronenprozesse bei den schwersten stabilen Elementen bestimmt werden. Als Strahlungsquelle stand keine energiehomogene Neutronenquelle zur Verfügung, sondern nur eine $Ra + Be$ -Quelle, über deren Energiespektrum leider sehr wenig bekannt ist. Für Arbeiten mit diesen natürlichen Strahlungsquellen ist aber gerade die Kenntnis dieser Wirkungsquerschnitte, bei denen auf das gesamte Spektrum Bezug genommen wird, von Bedeutung. Es wirken ja schließlich die Neutronen immer in ihrer Gesamtheit, daher ist bei jeder weiteren Berechnung gerade dieser Wirkungsquerschnitt einzusetzen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde nun mit einer Kugelanordnung der Wirkungsquerschnitt für den $n, 2n$ -Prozeß und die Absorption schneller Neutronen bestimmt. Die dazu verwendete Methode ist nicht an die Aktivität des bei diesem Prozeß entstehenden Zwischenkernes gebunden. Sie besitzt daher Vorteile gegenüber der Aktivitätsmessung bei der Untersuchung aller jener Elemente, bei denen der Zwischenkern eine für die Messung ungünstig lange oder kurze Halbwertszeit besitzt, oder bei der die Energie der entstehenden Strahlung sehr gering ist. Durch diese Methode können also Prozesse gefunden werden, die mit der Aktivitätsmessung nicht erfaßbar sind. Sie gestattet aber andererseits nicht, wie die Aktivitätsmethode, das am Prozeß beteiligte Isotop festzustellen. Bei den natürlichen Neutronenquellen ist aber die Neutronenintensität sehr gering, so daß auch mit der Aktivitätsmessung keine genauen Messungen durchgeführt werden können. Die beschriebene

⁶⁾ *W. Y. Chang, M. Goldhaber u. R. Sagane, Nature* **139**, 962 (1937); *R. Sagane, Physic. Rev.* **53**, 492 (1938); *P. Jensen, Z. Physik* **122**, 387 (1944).

⁷⁾ *L. I. Rusinow, Physikal. Z. d. Sowjet-Union* **10**, 219 (1936).

⁸⁾ *E. Fünfer u. W. Bothe, Z. Physik* **122**, 769 (1944).

Methode ist also in diesem Fall sicherlich der Aktivitätsmessung überlegen. Bei den Versuchen mit einer künstlichen Neutronenquelle mit großer Neutronenintensität können aus den Versuchen in Kugelanordnung zusätzlich Schlüsse gezogen werden, die die Zuordnung der Elemente erleichtern (z. B.: die Unterscheidung eines n, γ - und n, n -Prozesses). Im zweiten Teil der Arbeit wird dann die im ersten Teil in ihrer Größe festgestellte Absorption genauer untersucht. Es werden Versuche gemacht, die den Wirkungsquerschnitt für n, p - und n, α -Prozesse bestimmen lassen, und schließlich solche, die der Untersuchung des Neutroneneinfangprozesses dienen.

Erster Teil.

1. Versuchsanordnung und Meßmethode.

In der Mitte einer dünnwandigen Messingkugel vom Radius 14 cm befand sich die Neutronenquelle, die von kugelförmigen Absorbern umgeben werden konnte. Der Außenradius dieser Absorberkugeln betrug im Falle von Blei und Wismut 5 cm, der Innenradius 1,2 cm, bei Thallium 4 cm und 1,7 cm. Es handelt sich stets um gegossene Metalle. Quecksilber wurde in eine dünnwandige Messingkugel von 5,5 cm Radius gegeben. Die äußere große Messingkugel wurde durch Gummiringe und Verschraubungen wasserdicht gemacht und in einen kubischen Wassertank von 1 m Seitenlänge gegeben. Der Wassertank enthielt 800 l Wasser. Im Wasser wurde nun die thermische Neutronendichte ausgemessen. Nach Ausplanimetrieren der mit r^2 multiplizierten Dichtekurve erhält man ein Maß für die Neutronenintensität in willkürlichen Flächeneinheiten.

Eine mit Bor ausgekleidete kleine zylindrische Ionisationskammer diente als Neutronenindikator. Die Ionisationskammer war nach dem Prinzip eines Schutzringkondensators gebaut. Ihre Höhe betrug 40 mm, ihr Durchmesser 8 mm. Als Isolation wurde Hartgummi verwendet. Die Innenelektrode war stiftförmig, sie führte zu dem Gitter der ersten Röhre eines dreistufigen Proportionalverstärkers in Widerstands-Kapazitätskopplung mit kleiner Zeitkonstante ($5 \cdot 10^{-5}$ sec) mit anschließendem elektromagnetischen Zählwerk in Thyatron-Kipp-schaltung.

Die Ionisationskammer wurde mit hochgereinigtem Stickstoff durchspült. Die Kammer-spannung betrug 100 Volt.

Zur Eichung von Verstärker, Kammer und Zählwerk wurde die Neutronenquelle in wohldefinierte Lage gebracht und die Zahl der Impulse bei bestimmter Einstellung der Thyatron-gitterspannung gemessen. Eine Korrekturkurve für das Zählwerk wurde durch eine Neutronenquelle mit abfallender Inten-

sität aufgenommen. Die gemessenen Teilchenzahlen wurden dann stets mit Hilfe dieser Kurve korrigiert.

Als Neutronenquelle wurde verwendet:

1. Eine Ra+Be-Quelle von 300 mg Radium. Das Ra+Be-Gemisch befand sich in einer Platinkugel von 2,1 cm Durchmesser.

2. Eine Glaskugel von 1,0 cm Durchmesser, die mit Berylliumflitter gefüllt war; in diese wurde Rn eingeleitet und die Glaskugel dann abgeschmolzen. Ihre Stärke betrug 600—800 mC Radiumäquivalent.

3. Eine gleiche Glaskugel, nur mit NaF gefüllt. Die Stärke betrug ebenfalls 600—800 mC Radiumäquivalent.

Die Neutronenausbeute der letztgenannten Strahlungsquelle ist bedeutend schlechter als bei der Ra+Be-Quelle. Außerdem ist die Energie der Neutronen viel geringer. In Abb. 1 ist ein Vergleich der verschiedenen Strahlungsquellen dargestellt, und an Hand dieser Abbildung soll die Dichteverteilung der thermischen Neutronen diskutiert werden. Kurve *a* zeigt die Dichte-

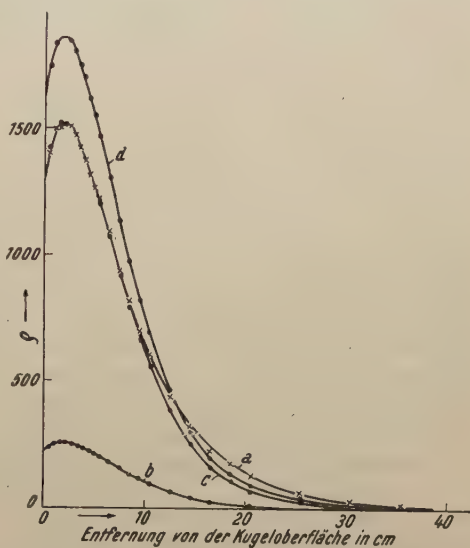


Abb. 1. Dichteverteilung der thermischen Neutronen mit der Ra+Be-Quelle (*a*), mit der Rn+F-Quelle (*b*) gleiches γ -Äquivalent, mit der Rn+F-Quelle (*c*) gleiches ρ_{\max} , mit der Rn+F-Quelle (*d*) gleiche Intensität.

kurve der Ra+Be-Neutronenquelle, Kurve *b* zeigt sie für die Rn+F-Strahlungsquelle auf gleiches γ -Äquivalent, Kurve *c* für die Rn+F-Quelle auf gleiches maximales ρ und Kurve *d* schließlich wieder für die Rn+F-Quelle auf gleiche Neutronenintensität umgerechnet. Ein Vergleich der Kurve *a* und *b* zeigt sofort die geringe Ausbeute der Rn+F-Neutronenquelle, wenn auch erst die mit r^2 multiplizierte Dichtekurve die Verhältnisse der Intensitäten richtig wiedergibt. Kurve *a* und *c* verglichen zeigt, daß die Rn+F-Quelle bedeutend energieärmer ist. Obwohl die Dichte an der Kugeloberfläche und in der Kugelnähe gleich groß ist, fällt sie bei der energieärmeren Quelle rascher ab. Je energiereicher ein Neutron ist, desto weiter von der Quelle entfernt wird es als thermisches Neutron nachgewiesen werden. Der Vergleich der Kurve *a* und *d* zeigt schließlich,

daß bei gleicher Neutronenintensität die Dichtekurve vollkommen verschieden sein kann, ihre Form also stark von der Energie der Neutronen beeinflußt wird. Eine Änderung der Energie muß z. B. bei unelastischer Streuung auftreten. Man muß daher bei dieser erwarten, daß die Dichtekurve in den kugelfernen Gebieten gegenüber der Kurve ohne Absorber sinkt, in kugelnahen Gebieten aber ansteigt.

Auch durch Absorption und $n, 2n$ -Prozesse wird sich die Kurve ändern. Bei Absorption liegt die Kurve tiefer, und zwar bei Absorption von schnellen energiereichen Neutronen in kugelfernen, bei Absorption von langsamen energiearmen Neutronen in kugelnahen Gebieten. Bei $n, 2n$ -Prozessen wird die Dichtekurve an einer Stelle höher liegen, wahrscheinlich in Kugelnähe. Außerdem tritt voraussichtlich eine Energieverarmung ein. Die endgültige Aussage über die Ursache der Veränderung der Kurvenform kann erst nach Ausplanimetrieren der mit r^2 multiplizierten Dichtekurve gegeben werden. Eine elastische und unelastische Streuung wird gleiche Intensität ergeben. Absorption ergibt eine Verringerung der Intensität, der $n, 2n$ -Prozeß dagegen eine Vermehrung. Besteht die Absorption und der $n, 2n$ -Prozeß nebeneinander, dann wird Verarmung oder Vermehrung eintreten, je nachdem ob der erstere oder der letztere Prozeß überwiegt, und man kann dann nur die Differenz der beiden Prozesse feststellen.

Durch Verwendung verschiedener primärer Neutronenenergie kann man in manchen Fällen die beiden Prozesse trennen. Bei dieser Arbeit wurden als energiereiche Neutronen die einer $\text{Ra} + \text{Be}$ -Quelle und als energiearme diejenigen der $\text{Rn} + \text{F}$ -Quelle verwendet. Die Energiegrenze der ersteren ist bekannt, sie beträgt ungefähr 14 MeV⁹⁾, die mittlere Energie liegt bei 4 MeV. Für letztere wurde die Energiegrenze mit 3,4 MeV von *E. Fünfer* und *W. Bothe*¹⁰⁾ auf Grund von Arbeiten von *T. W. Bonner* und *L. M. Mott-Smith*¹¹⁾, die die Energie der $\text{Po} + \text{F}$ - und der $\text{Po} + \text{Be}$ -Neutronen gemessen haben, berechnet. Die F-Neutronen besitzen Energien, die unter der Schwellenenergie für $n, 2n$ -Prozesse liegen, dagegen ist unter den Neutronen des $\text{Ra} + \text{Be}$ -Spektrums sicherlich ein Teil, der $n, 2n$ -Prozesse auslöst. Daher kann man aus der Wirkung der $\text{Rn} + \text{F}$ -Neutronenquelle die Absorption allein bestimmen und aus den Versuchen mit der $\text{Ra} + \text{Be}$ -Quelle die Differenz von $n, 2n$ -Prozeß und Absorption.

Die Bestimmung des Wirkungsquerschnittes für die einzelnen Prozesse erfolgte nach dem einfachen Exponentialgesetz:

$$I = I_0 e^{\sigma \cdot d \cdot N}, \quad (1)$$

⁹⁾ *J. R. Dunning*, *Physic. Rev.* **45**, 586 (1934).

¹⁰⁾ *E. Fünfer* u. *W. Bothe*, *Z. Physik* **122**, 769 (1944).

¹¹⁾ *T. W. Bonner* u. *L. M. Mott-Smith*, *Physic. Rev.* **46**, 258 (1934).

wobei I die Intensität nach Einbringen des Absorbers und I_0 die Intensität ohne Absorber ist. d bedeutet die Dicke der durchstrahlten Schicht und N die Zahl der Atome pro cm^3 . σ ist der Wirkungsquerschnitt des Prozesses.

Bei Berechnung von Querschnitten für schnelle Neutronen wird die Absorption der thermischen Neutronen, die in den Absorber rückdiffundieren, stören, da sie neutronenvermindernd wirkt. Die Absorption der thermischen Neutronen hängt von der Dichte der Neutronen ab. Durch die Verwendung der großen Messingkugel verringert man die Dichte der thermischen Neutronen an der Kugeloberfläche, ohne die Intensität zu ändern, wodurch die Absorption der thermischen Neutronen klein gehalten wird, während sich für die schnellen Neutronen nichts ändert.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Größe der Absorption der thermischen Neutronen rechnerisch zu erfassen. Dazu dienen zwei Methoden.

Methode 1: Bei früheren Versuchen¹²⁾ wurde folgender Weg eingeschlagen. Man bestimmt das Dichteintegral im Absorber, relativ zum Außenraum, im vorliegenden Fall zu Wasser. Bei geringer Absorption kann man mit der mittleren Neutronendichte $\bar{\rho}$ im Absorber rechnen. Obiges Integral geht dann in $\bar{\rho} \times \text{Volumen}$ über. Die Relativität zu Wasser ist durch das Verhältnis der Lebensdauer im Wasser zu der im Absorber gegeben. Die Lebensdauer im Absorber ist:

$$\tau_a = \frac{1}{N \sigma_a \cdot v_{th}}. \quad (2)$$

Die Absorption der thermischen Neutronen beträgt dann:

$$A = \bar{\rho} \cdot \text{Vol.} \cdot N \cdot \sigma_a \cdot v_{th} \cdot \tau_H; \quad (3)$$

dabei bedeutet: N die Zahl der Atome pro cm^3 , σ_a den Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen, v_{th} die mittlere thermische Geschwindigkeit der Neutronen, τ_H die Lebensdauer der Neutronen in Wasser. Die mittlere Neutronendichte $\bar{\rho}$ kann aus der Dichte der thermischen Neutronen an der Oberfläche des Absorbers bestimmt werden.

Es handelt sich hier um ein Diffusionsproblem, daher gilt die Diffusionsgleichung von *E. Fermi*¹³⁾:

$$l^2 \cdot \Delta \rho - \rho = 0 \quad (4)$$

(l ist die mittlere Diffusionsweglänge).

¹²⁾ G. Stetten u. K. Lintner, Schnelle Neutronen in Uran (II) (unveröffentlicht). — Gleichzeitig wurde diese Methode von W. Heisenberg bei Kugelversuchen an Uran verwendet.

¹³⁾ E. Fermi, Ric. Scient. 1, 454, (1936).

Ist das Problem kugelsymmetrisch, so lautet die Lösung:

$$\rho = \text{const.} \cdot \frac{l}{r} \cdot \sin \frac{r}{l} \quad (5)$$

oder

$$\rho_1 = \rho_0 \cdot \frac{R}{r_1} \cdot \sin \frac{r_1}{l} : \sin \frac{R}{l}. \quad (6)$$

Die Diffusionsweglänge l kann man bei schwacher Absorption nach einer Näherung von *Fermi*

$$l = \sqrt{\frac{1}{3} \lambda_a \cdot \lambda_s} \quad (7)$$

berechnen. Exakt ist die Diffusionsweglänge durch die Bestimmungsgleichung

$$\frac{l}{\lambda_s} \lg \frac{l + \lambda_s}{l - \lambda_s} = 1 \quad (8)$$

gegeben.

λ_s = Streuweglänge, λ_a = Absorptionsweglänge und σ_s der Streuquerschnitt für thermische Neutronen. Ferner gelten noch die Beziehungen:

$$\lambda_a = \frac{1}{N \cdot \sigma_a} \quad \lambda_s = \frac{1}{N \cdot \sigma_s} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_a} + \frac{1}{\lambda_s}.$$

Aus Gl. (6) kann man die mittlere Neutronendichte berechnen und damit dann aus Gl. (3) die Absorption der thermischen Neutronen. Um diese Absorption der thermischen Neutronen mit der Fläche der ρr^2 -Kurve vergleichen zu können, muß man beachten, daß bei der Bestimmung der Korrektur (Absorption der thermischen Neutronen) der Faktor 4π , der bei der ρr^2 -Kurve weggelassen wurde, enthalten ist, und dann muß noch das Maßstabsverhältnis berücksichtigt werden.

Der berechnete Wert der thermischen Absorption ist in Tab. 2a und 2b in Spalte f eingetragen. In Tab. 3 scheinen die Werte, die nach dieser Methode korrigiert wurden, in der zweiten Spalte auf.

Methode 2: Diese Methode wurde von *W. Bothe* und *A. Flammersfeld*¹⁴⁾ angegeben. In Tab. 3 sind Werte, die nach dieser Methode korrigiert wurden, in der dritten Spalte eingetragen. Die Korrektur selbst ist in Tab. 2a und 2b in Spalte h und j eingetragen.

Zur Korrektur hat man zwei weitere Messungen durchzuführen, bei denen die Absorberkugel mit einer Cadmiumhülle umgeben ist. Da Cadmium schon in dünner Schicht alle thermischen Neutronen absorbiert, gelangen keine in den Absorber.

¹⁴⁾ *W. Bothe u. A. Flammersfeld*, unveröffentlicht.

Bei den Messungen mit Cadmium muß man berücksichtigen, daß die Absorption der thermischen Neutronen von der Dichte dieser an der Oberfläche abhängig ist. Weiter oben wurde bereits gezeigt, daß sich die Dichte an der Kugeloberfläche beim Einführen des Absorbers ändert, es muß daher die Absorption der thermischen Neutronen im Cadmium mit und ohne Absorber verschieden sein. Die Differenz der Leerversuche mit und ohne Cadmium ergibt die Absorption der thermischen Neutronen im Cadmium bei Abwesenheit des Absorbers. Die Absorption bei Anwesenheit des Absorbers erhält man, wenn man den Wert der Absorption ohne Absorber mit dem Dichteverhältnis (Dichte des Versuches „Absorber mit Cadmium“ zu der Dichte „leer mit Cadmium“) am Cadmium multipliziert. Diese Absorption zu der Intensität des Cadmiumversuches mit Absorber addiert, ergibt die Größe I , die in Gl. (1) einzusetzen ist, um den Wirkungsquerschnitt berechnen zu können.

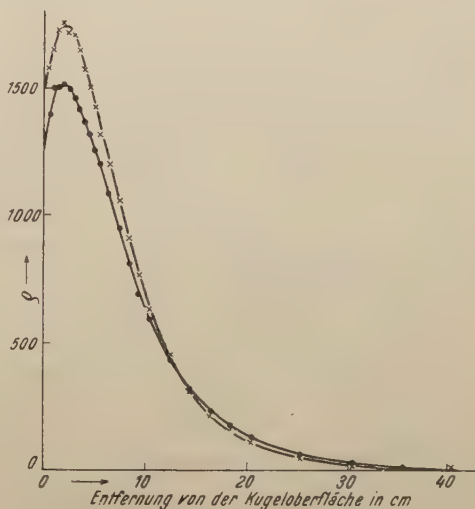


Abb. 2. Dichteverteilung der thermischen Neutronen.
Meßpunkte: • leer, × Bi.

Beide Methoden bringen neue Fehlergrenzen mit sich; es ist daher sicherlich von Vorteil, die Anordnung so zu wählen, daß diese Absorption der thermischen Neutronen möglichst klein wird. Im vorliegenden Fall ist es durch die Verwendung der großen Messingkugel erreicht. Bei Methode 1 sind die zusätzlichen Fehler vor allem durch die Fehler der Konstanten σ_a , v_{th} , τ_H gegeben, bei Methode 2 durch die Ungenauigkeit der Bestimmung der Neutronendichte an der Oberfläche.

2. Meßergebnisse.

a) Als Neutronenquelle wurde sowohl eine Ra + Be-Quelle von 300 mC als auch eine Rn + Be-Quelle von 600—800 mC verwendet.

Als Absorber:

α) *Wismut*:

Abb. 2 zeigt die Neutronendichteverteilung bei Wismut. Man sieht, durch die Einführung des Absorbers, deutlich eine Ver-

änderung der Kurvenform, in der Kugelnähe eine Vergrößerung der thermischen Neutronendichte und in den kugelfernen Gebieten eine Verminderung.

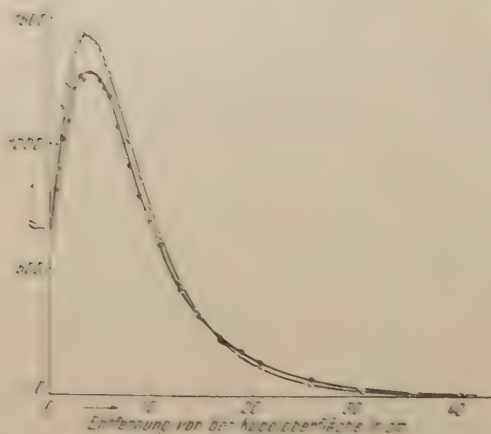


Abb. 3. Dichteverteilung mit Cadmium.
Messpunkte: • leer, \ Bi.

Abb. 3 stellt die Dichteverteilung für die Messung mit der Cadmiumhülle dar. Wieder bemerkt man durch das Einführen des Absorbers die Veränderung der Dichtekurve, die bei Wismut ganz ähnlich der bei den Messungen ohne Cadmium ist. Vergleicht man die entsprechenden Kurven mit und ohne Cadmium, dann zeigen sie in der Kugelnähe einen sehr großen Unterschied. Durch das Cadmium werden thermische Neutronen absorbiert und es sinkt die Dichte an der Oberfläche.

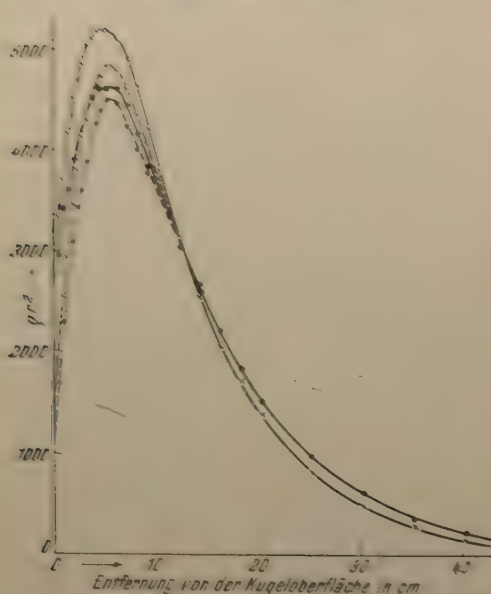


Abb. 4. r^2 -Kurve.

• leer ohne Cd, \ Bi ohne Cd;
• leer mit Cd, X Bi mit Cd.

Abb. 4 stellt die mit r^2 multiplizierte Dichteverteilungskurve dar. Die oben angeführten Unterschiede bei Einführung des Absorbers treten auch hier auf. Da hier in einer Skizze alle vier Messungen gezeichnet sind, sieht man den Unterschied der zugehörigen Messungen mit und ohne Cadmium sehr gut: starker Unterschied in der Kugelnähe, durch die Absorption der thermischen Neutronen; dagegen laufen die Kurven in den kugelfernen Bereichen vollkommen gleich.

Beobachtet man den Anstieg der Kurven von der Kugeloberfläche zum Maximum bei den Leermessungen mit und ohne

Cadmium einerseits und den Absorbermessungen mit und ohne Cadmium andererseits, so zeigt sich, daß die Kurven angenähert parallel laufen und der Parallelabstand in beiden Fällen ungefähr der gleiche ist.

β) Quecksilber:

Auch hier zeigt sich ein starker Unterschied in der Form der Dichtekurve bei Einbringen des Absorbers, wie Abb. 5 zeigt. Die Kurve unterscheidet sich aber auch sehr stark von der mit Wismut. Die Dichtekurve liegt zuerst schon tiefer als die Leerkurve, übersteigt diese nur schwach und liegt dann wieder um vieles tiefer. Das Tieferliegen in Kugelnähe muß von einer Absorption der thermischen Neutronen herrühren. Dies zeigt sich noch viel deutlicher, wenn man die Kurven bei Umhüllung mit Cadmium betrachtet, was Abb. 6 zeigt. Hier liegt die Quecksilberkurve bereits von Anfang an höher als die Leerkurve, da ja im Absorber keine thermischen Neutronen absorbiert werden können. Auch die Dichtekurven zeigen schon, daß der Unterschied in den kugelfernen Bereichen viel größer ist, als dies bei Wismut der Fall war. Es dürfte sich hier um eine große unelastische Streuung handeln.

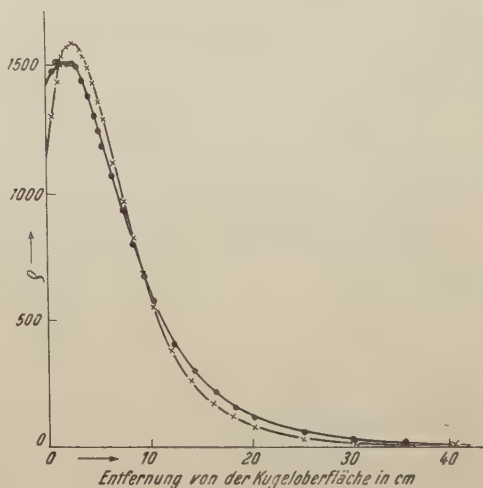


Abb. 5. Dichteverteilung der thermischen Neutronen
Meßpunkte: • leer, × Hg.

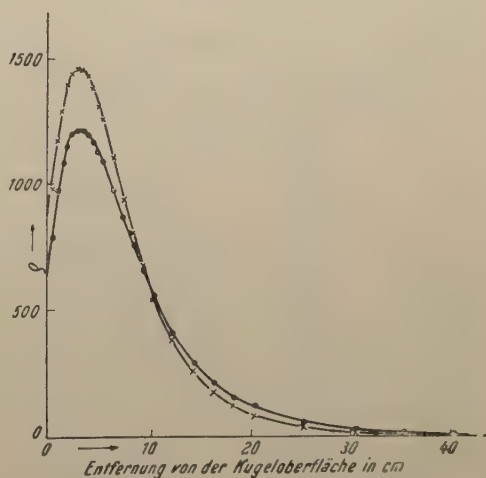


Abb. 6. Dichteverteilung mit Cadmium.
Meßpunkte: • leer, × Hg.

Abb. 7 stellt die ρr^2 -Kurve dar. Man bemerkt wieder die große Absorption der thermischen Neutronen. Durch diese große Absorption sind auch noch zwei weitere Unterschiede gegenüber der Wismutkurve zu erklären. Es laufen die Leerkurven mit und ohne Cadmium einerseits und die Absorberkurven mit und ohne Cadmium andererseits parallel, nur ist der Parallelabstand hier verschieden, bei den Messungen mit Queck-

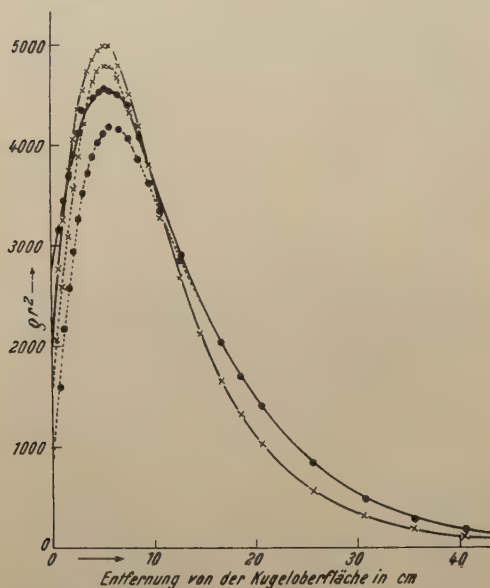


Abb. 7. ρr^2 -Kurve.

—•— leer ohne Cd, —×— Hg ohne Cd;
- -•- - leer mit Cd, - -×- - Hg mit Cd.

silber geringer, da die Kurve bei der Messung ohne Cadmium um vieles tiefer liegt. Auch der Punkt, von dem an die beiden entsprechenden Kurven mit und ohne Cadmium gemeinsam verlaufen, ist verschieden. Bei der Absorbermessung rückt er näher an die Kugeloberfläche. Der große Unterschied in den kugelfernen Gebieten ist bei der ρr^2 -Kurve noch viel deutlicher als bei der Dichtekurve. Dieser Unterschied ist vor allem durch eine große unelastische Streuung zu erklären. Nach Auswertung der Versuche (s. S. 379) sieht man, daß die Absorption

schneller Neutronen nicht um vieles größer ist als bei den anderen Elementen. Ferner ist der Wirkungsquerschnitt für den $n, 2n$ -Prozeß sehr gering, es kann daher das Höherliegen der „Quecksilberkurve“ über der Leerkurve in Kugelnähe nicht allein durch Vermehrung der $n, 2n$ -Prozesse erklärt werden, sondern zum Großteil durch unelastische Streuung, da diese ja gerade die Abnahme in kugelfernen und die Zunahme in kugelnahen Gebieten vergrößert.

γ) Blei:

Zeigt ein weitgehend gleiches Verhalten wie Wismut.

δ) Thallium:

Besitzt bereits einen größeren Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen. Der Unterschied zu den Kurven, wie

sie bei Wismut dargestellt wurden, ist sehr gering und wäre in dem kleinen Maßstab der Kurven, der hier verwendet werden mußte, nicht deutlich sichtbar. Es wurden daher diese Kurven hier nicht wiedergegeben, da der Unterschied bei Quecksilber, wo er bedeutend stärker ist, bereits an Hand der Kurven besprochen wurde.

Tab. 1 gibt nun die Intensitäten (Flächenwerte der ρr^2 -Kurven) wieder, wobei die Intensität mit 100 angenommen ist. Die eingetragenen Intensitäten sind Mittelwerte aus mehreren Messungen. Ihr mittlerer Fehler beträgt maximal $\pm 1\%$. Die Intensitäten bei den einzelnen Versuchen können bei den verschiedenen Absorbern nicht untereinander verglichen werden, da die Dichte der Absorber und auch die durchstrahlten Schichtdicken verschieden waren.

Bei den Elementen Wismut, Blei und Thallium zeigt sich bei der Ra+Be- und auch bei der Rn+Be-Quelle eine Vermehrung der Intensität. Die Versuche mit der Radium- und der Radon-Quelle stimmen überein, wie auch zu erwarten war. Bei Quecksilber, bei dem nur mit der Rn+Be-Quelle gemessen wurde, zeigt sich eine starke Verminderung der Neutronenintensität.

Tabelle 1.

Neutronen- quelle	Absorber	leer ohne Cd	Absorber ohne Cd	leer mit Cd	Absorber mit Cd
Ra+Be	Wismut	100,0	102,2	93,7	93,9
Rn+Be	Wismut	100,0	101,7	93,5	94,9
Ra+Be	Blei	100,0	102,9	95,5	97,3
Rn+Be	Blei	100,0	102,1	93,4	96,0
Ra+Be	Thallium	100,0	102,1	94,6	96,0
Rn+Be	Thallium	100,0	102,4	95,3	97,1
Rn+Be	Quecksilber	100,0	91,8	91,4	87,0
Rn+F	Wismut	100,0	99,6	94,8	93,1
Rn+F	Blei	100,0	99,6	93,7	92,4
Rn+F	Thallium	100,0	97,3	94,1	91,8
Rn+F	Quecksilber	100,0	92,7	94,4	88,9

Die hier angeführten Werte müssen aber, wie weiter oben ausgeführt wurde, noch korrigiert, also die Absorption der thermischen Neutronen in Rechnung gestellt werden. Die Korrektur wird besonders bei Quecksilber nicht zu vernachlässigen sein.

Vor der Auswertung der Versuche sollen noch die Versuche mit der energiereichen Strahlungsquelle besprochen werden.

b) Mit den F-Neutronen.

Als Strahlungsquelle wurde eine mit NaF und Rn gefüllte Glaskugel verwendet. Die Stärke der Strahlungsquelle betrug 600—800 mC Radium- γ -Äquivalent.

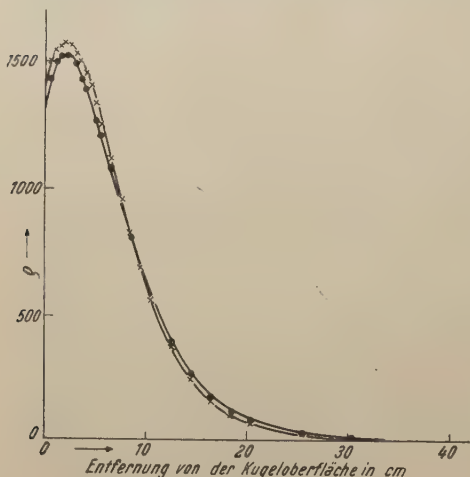


Abb. 8. Dichteverteilung der thermischen Neutronen.
Meßpunkte: • leer, \times Bi.

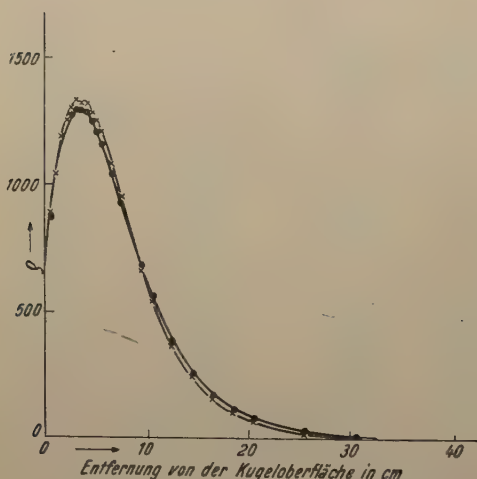


Abb. 9. Dichteverteilung mit Cadmium.
Meßpunkte: • leer, \times Bi.

Als Absorber:

 α) Wismut:

Die Dichtekurven sind in Abb. 8 ohne Cadmium und in Abb. 9 mit Cadmium dargestellt. Der Unterschied zwischen den Absorber- und den Leerkurven ist in der Kugelnähe bedeutend geringer als bei der Verwendung der energiereichen Ra+Be-Strahlungsquelle. In den kugelfernen Teilen der Kurve ist der Unterschied auch etwas geringer. Abb. 10 zeigt die ρr^2 -Kurven.

 β) Quecksilber:

Bei den energieärmeren Neutronen macht sich die Absorption der thermischen Neutronen noch stärker bemerkbar als bei den Ra+Be-Neutronen. Abb. 11 zeigt die Messungen ohne Cadmium und Abb. 12 diese mit Cadmium. Abb. 13 stellt die ρr^2 -Kurve dar.

Die Werte für die Intensitäten mit den F-Neutronen sind ebenfalls in Tab. 1 eingetragen.

Es zeigt sich bei den F-Neutronen bei allen vier untersuchten Elementen keine Zunahme, bei Thallium und Quecksilber sogar eine Abnahme.

3. Auswertung der Versuchsergebnisse.

Um die Absorption der thermischen Neutronen in Rechnung stellen zu können, muß man bei beiden Methoden die genaue Dichte an der Oberfläche des Absorbers, bzw. des Cadmiums kennen. Diese

ist mit der Borkammer nicht feststellbar, da es sich um Messungen in der großen Messingkugel handelt. Für diese Messungen wurde Dysprosium als Indikator verwendet. Dysprosiumoxyd wurde in dünner Schicht auf eine Aluminiumunterlage aufgebracht, mit Glimmer abgedeckt und abgedichtet. Die Aktivität des bestrahlten Dysprosiums wurde dann unter einem Geiger-Müller-Zählrohr mit 100 μ Wandstärke gemessen. Ein Verstärker in Neher-Harper-Schaltung verstärkt die Impulse des Zählrohres und führt sie einem elektromagnetischen Zählwerk zu. Die Eichung wurde mittels eines konstant β -strahlenden Präparates durchgeführt. Um die Dysprosiummessungen auf die Messungen mit der Borkammer beziehen zu können, wurde auch ein Punkt in Wasser mit Dysprosium ausgemessen. Es ist am vorteilhaftesten, dazu den Punkt der maximalen Dichte zu wählen, da dort der Dichtegradient am geringsten ist und

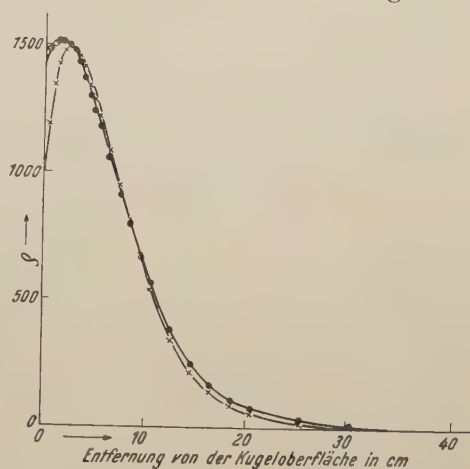


Abb. 10. ρr^2 -Kurve.

• — leer ohne Cd, — × — Bi ohne Cd;
..... • leer mit Cd, × Bi mit Cd.

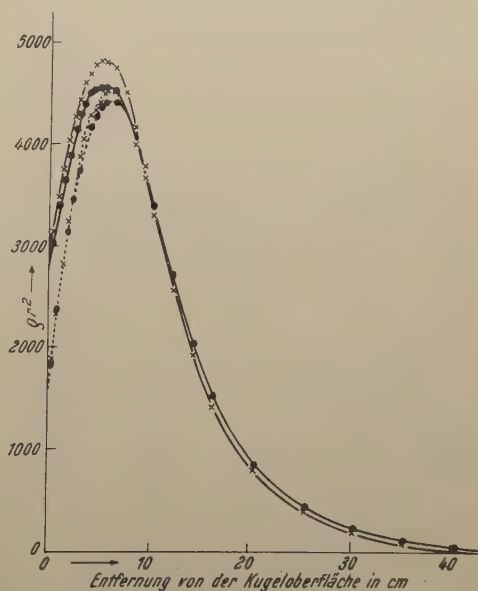


Abb. 11. Dichteverteilung der thermischen Neutronen.

Meßpunkte: • leer, × Hg.

daher ein Fehler in der Lage der Schicht nicht stark ins Gewicht fällt.

Es wurden an jeder Stelle immer drei Schichten aktiviert und dann das Mittel aus den Aktivitäten gebildet. Die einzelnen Schichten wurden zuerst auf ihre Empfindlichkeit geeicht.

Über die Konstanten, die zur Berechnung der Korrektur nach Methode 1 notwendig sind, sei folgendes gesagt: Die genauesten Werte für v_{th} und τ_H können den neueren Arbeiten mit dem „neutron velocity selector“ entnommen werden¹⁵⁾.

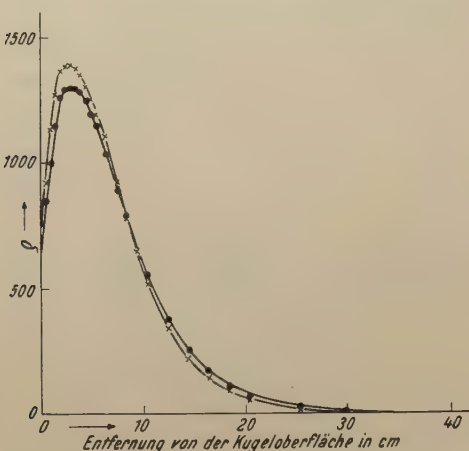


Abb. 12. Dichteverteilung mit Cadmium.
Meßpunkte: • leer, × Hg.

Diese Arbeiten zeigen, daß die Energie der „thermischen“ Neutronen nicht gleich mit der thermischen Energie der Molekel bei Zimmertemperatur, sondern höher ist; das bedeutet, daß die Neutronen wärmer sind. Dies ist zumindest bei Anordnungen, wie sie bei diesen Versuchen verwendet wurden, der Fall. Die Neutronenenergie beträgt nicht 0,025 eV, sondern 0,041 eV. Die Geschwindigkeit v_{th} ist daher $2,7 \cdot 10^5$ cm/sec.

Aus diesen Versuchen erhält man auch einen Wert von $\tau_H = 1,7 \cdot 10^{-4}$ sec.

Die Werte für die Absorptionsquerschnitte und die Streuquerschnitte für thermische Neutronen wurden der Tab. 9—5 (S. 291) des Buches „The Science and Engineering of Nuclear Power“ (l. c.) entnommen und in Tab. 2 in Spalte a und b eingetragen. Dazu ist noch folgendes zu bemerken: Die Werte, die in dieser Tabelle angegeben sind, sind aus Aktivitätsmessungen gewonnen. Bei Wismut zeigt sich nun ein großer Unterschied, ob man den Absorptionsquerschnitt aus den Aktivitätsmessungen (0,016 barns*) oder aus Absorptionsmessungen (0,3 barns) bestimmt, siehe z. B.: H. Volz¹⁶⁾. Wodurch dieser große Unterschied zustande kommt, ist ungeklärt. Bei der

¹⁵⁾ Z. B.: C. P. Baker u. R. F. Bacher, Physic. Rev. 59, 332 (1941).
R. F. Bacher, C. P. Baker u. B. D. McDaniel, Physic. Rev. 69, 443 (1946).
J. H. Manley, L. J. Haworth u. E. A. Luebke, Physic. Rev. 69, 405 (1946).
J. Rainwater u. W. W. Havens, Physic. Rev. 70, 136 (1946).

*) 1,0 barns = 10^{-24} cm².

¹⁶⁾ H. Volz, Z. Physik 121, 201 (1943).

Berechnung der Korrektur wurde der Wert aus den Absorptionsmessungen verwendet, daher ist er auch in Tab. 2 eingetragen.

Die Zahl der pro cm^3 enthaltenen Atome des Absorbers N ist in der gleichen Tabelle in Spalte c eingetragen.

Die Diffusionsweglänge von Wismut, Blei und Thallium läßt sich nach der Näherungsgleichung (7) berechnen, ohne Fehler zu begehen, wie durch Einsetzen in die exakte Bestimmungsgleichung gezeigt werden kann. Die Werte befinden sich in der Tab. 2 in Spalte d. Bei Quecksilber wurde nicht nach Methode 1 korrigiert, da eine dünne Schicht von Hg bereits vollkommen neutronenabsorbierend wirkt und daher die berechnete Korrektur sehr fehlerhaft wird.

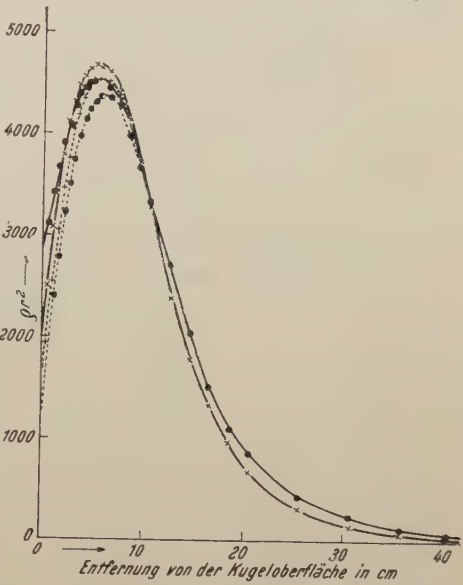


Abb. 13. ρx^2 -Kurve.
—•— leer ohne Cd, —×— Hg ohne Cd;
..... leer mit Cd,×..... Hg mit Cd.

Tabelle 2a.

Element	a	b	c	d	e	f	g	h	j
	σ_a	σ_s	N	l	$\bar{\rho}$	A	ρ_1/ρ_2	A_{cd}/A_{leer}	A
	barns	barns	cm^{-3}	cm		$\%$		$\%$	$\%$
Bi	0,33	9,2	2,85	10,7	1570	0,34	1,11	7,2	0,07
Pb	0,17	13,0	3,26	12,0	1405	0,18	1,12	7,1	0,27
Tl	2,9	9,7	3,35	3,1	1160	1,1	1,09	6,0	0,23
Hg	425,0	15,0	4,08	—	—	—	1,18	9,7	5,45

Tabelle 2b.

Element	a	b	c	d	e	f	g	h	j
	σ_a	σ_s	N	l	$\bar{\rho}$	A	ρ_1/ρ_2	A_{cd}/A_{leer}	A
	barns	barns	cm^{-3}	cm		$\%$		$\%$	$\%$
Bi	—	—	—	—	1410	0,37	1,06	5,7	—0,9
Pb	—	—	—	—	1290	0,20	1,07	6,7	—0,2
Tl	—	—	—	—	1060	1,30	1,08	6,5	1,0
Hg	—	—	—	—	—	—	1,13	6,5	2,9

In Spalte e ist der Wert von $\bar{\rho}$ in Einheiten der Dichtekurve eingetragen und in Spalte f schließlich die Korrektur nach

Methode 1, in denselben Einheiten wie die Intensitäten in Tab. 1. Der Fehler von ρ dürfte ungefähr 5% betragen. Der Fehler der berechneten Absorption ist durch den Fehler der verschiedenen Konstanten bestimmt.

In den Spalten g, h und j sind dann die wichtigsten Daten für die Korrektur nach Methode 2 eingetragen. In Spalte g das Verhältnis der Dichte der thermischen Neutronen am Cadmium mit Absorber zu der ohne Absorber. Der Fehler der Angaben zirka 5%. Spalte h enthält die Absorption der thermischen Neutronen im Cadmium bei Anwesenheit des Absorbers, das ist jene Größe, die nach dem Vorhergesagten zu dem Wert der Tab. 1 „Absorber mit Cadmium“ hinzuzuzählen ist, um die Intensität I in Gl. (1) zu erhalten. Die Einheiten sind Prozente der Leerintensität. Vergleicht man nun die so erhaltenen Werte mit den Werten der Tab. 1 „Absorber ohne Cadmium“, dann erhält man auch hier die Absorption der thermischen Neutronen im Absorber. Diese ist in Spalte j angegeben. Die Fehler der Angaben der letzten beiden Spalten sind zirka ± 1 , da sie vor allem durch den Fehler der Intensitätsmessung bestimmt sind.

Tab. 2a gibt die besprochenen Werte für die Messungen mit den Be-Neutronen und Tab. 2b diejenigen für die F-Neutronen.

Die Absorption bei Bi und Pb ist sehr gering. Bei den Messungen mit den F-Neutronen erhält man sogar einen negativen Wert für die Korrektur, das würde bedeuten, daß durch die Absorption der thermischen Neutronen die Neutronenintensität größer wird. Der Wert liegt aber innerhalb der Fehlergrenze. Die Korrekturen nach den beiden Methoden stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Bei Quecksilber darf die Korrektur keineswegs vernachlässigt werden.

Tabelle 3.

	Therm. Absorption vernachlässigt	Therm. Absorption korr. n. Methode 1	Therm. Absorption korr. n. Methode 2
Be-Neutronen			
Bi	$+0,18 \pm 0,05$	$+0,21 \pm 0,05$	$+0,18 \pm 0,05$
Pb	$+0,21 \pm 0,04$	$+0,21 \pm 0,04$	$+0,21 \pm 0,04$
Tl	$+0,29 \pm 0,07$	$+0,43 \pm 0,07$	$+0,32 \pm 0,07$
Hg	$-0,43 \pm 0,03$	—	$0,18 \pm 0,03$
F-Neutronen			
Bi	$-0,04 \pm 0,05$	$-0,003 \pm 0,05$	$-0,13 \pm 0,05$
Pb	$-0,03 \pm 0,04$	$-0,02 \pm 0,04$	$-0,05 \pm 0,04$
Tl	$-0,37 \pm 0,07$	$-0,20 \pm 0,07$	$-0,24 \pm 0,07$
Hg	$-0,39 \pm 0,03$	—	$-0,25 \pm 0,03$

In Tab. 3 sind nun die Wirkungsquerschnitte, die nach Gl. (1) aus den Intensitätswerten der Tab. 1 berechnet wurden, zusammengestellt. Die Einheit ist barns. Die Versuche mit

der Ra- und der Rn-Quelle sind zusammengezogen und nur die Mittelwerte eingeschrieben. Die erste Spalte gibt die Werte wieder, wenn man die Absorption der thermischen Neutronen vernachlässigt. In der zweiten Spalte ist die Absorption nach Methode 1 korrigiert und in der dritten Spalte korrigiert nach Methode 2 aufgenommen. Positives Vorzeichen bedeutet, daß die Vermehrung, also der $n, 2n$ -Prozeß, überwiegt, negatives Vorzeichen ein Überwiegen der Absorption.

Bei den Be-Neutronen zeigen die Elemente Wismut, Blei und Thallium ein Überwiegen des $n, 2n$ -Prozesses, Quecksilber dagegen zeigt eine stärkere Absorption. Auch hier zeigt sich, daß man bei Quecksilber die Absorption der thermischen Neutronen keineswegs vernachlässigen darf.

Bei den F-Neutronen ergibt sich für alle vier untersuchten Elemente eine Absorption. Bei Wismut und Blei ist die Absorption sehr klein, besonders, wenn man nach Methode 1 korrigiert.

Wenn man die Annahme macht, daß bei der Energie der F-Neutronen kein $n, 2n$ -Prozeß stattfinden kann, da die Energie nicht über der Schwellenenergie des Prozesses liegt, dann ist der berechnete Querschnitt der wahre Absorptionsquerschnitt. Wenn ferner die Absorption für die größeren Energien der Ra+Be-Neutronen dieselbe bleibt, kann man den Querschnitt für den $n, 2n$ -Prozeß leicht berechnen. Er ergibt sich einfach aus der Summe der Querschnitte, die man bei den Be-Neutronen, und derjenigen, die man bei den F-Neutronen berechnet hat. Diese Werte sind in Tab. 4 eingetragen, wieder in barns*).

Tabelle 4.

	Therm. Absorption vernachlässigt	Therm. Absorption korr. n. Methode 1	Therm. Absorption korr. n. Methode 2
Bi	+ 0,22 ± 0,07	+ 0,21 ± 0,07	+ 0,31 ± 0,07
Pb	+ 0,24 ± 0,06	+ 0,23 ± 0,06	+ 0,26 ± 0,06
Tl	+ 0,66 ± 0,09	+ 0,63 ± 0,09	+ 0,56 ± 0,09
Hg	+ 0,04 ± 0,04	—	+ 0,07 ± 0,04

Der Wirkungsquerschnitt für den $n, 2n$ -Prozeß ist bei Quecksilber besonders klein. Dagegen hat Thallium, das Nachbar-

*) Ändert sich der Wirkungsquerschnitt für Absorption mit der Energie, dann sind die angegebenen Wirkungsquerschnitte des $n, 2n$ -Prozesses nur die Grenzwerte. Wird der Absorptionsquerschnitt mit steigender Energie kleiner, dann ist der angegebene Wert die obere Grenze, bei der Vergrößerung des Absorptionsquerschnittes mit steigender Energie, der untere Grenzwert. Versuche bei Blei zeigen aber, daß die Änderung des Wirkungsquerschnittes mit der Energie, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering ist. Von H. Moser (Dissertation Wien 1947) wurden Versuche bei Pb mit Photoneutronen ($Rn\gamma + Be$) durchgeführt und zeigen innerhalb der Fehlergrenzen gleich große Abnahme wie die F-Neutronen bei den hier beschriebenen Versuchen.

element des Quecksilbers, einen sehr großen Wirkungsquerschnitt. Der Querschnitt von Wismut und Blei unterscheidet sich nicht stark, er ist aber kleiner als der von Thallium.

4. Diskussion der Ergebnisse.

Es wurde bei allen untersuchten Elementen ein $n, 2n$ -Prozeß gefunden. Zwischen den einzelnen Querschnitten besteht aber ein großer Unterschied. Im folgenden soll ein Vergleich der hier gefundenen Ergebnisse mit den bisherigen Ergebnissen gegeben werden.

Bei Wismut wurde bis vor kurzem vergeblich nach einem $n, 2n$ -Prozeß gesucht¹⁷⁾. Die dort angeführten Versuche erfolgten alle durch die Messung der Aktivität des entstandenen Kernes. *J. J. Howland* und Mitarbeiter¹⁸⁾ berichten über ein Bi-Isotop, dem sie die Masse 208 zuschreiben. Sie ließen einen starken Neutronenstrom mehrere Monate auf Wismut einwirken. Sie geben den $n, 2n$ -Prozeß als Entstehungsprozeß an, die Halbwertszeit als sehr lang; in den Tabellen von *Segré* in dem Buche „The Science and Engineering of Nuclear Power“ (l. c.) ist nun ebenfalls ein ²⁰⁸Bi eingetragen, die Halbwertszeit wird mit ungefähr 10^3 Jahren angegeben. Es ist nun durchaus möglich, daß bei den bisherigen Aktivitätsmessungen ein $n, 2n$ -Prozeß nicht in Erscheinung getreten ist, weil die Halbwertszeit des entstehenden Kernes zu lang ist. An der Existenz des Prozesses dürfte aber kaum mehr ein Zweifel bestehen.

Bei Blei wurde auch ein $n, 2n$ -Prozeß gefunden. *H. DeVries* und *G. Diemer*¹⁹⁾ glaubten, eine 80^{min} Aktivität des Bleis einem $n, 2n$ -Prozeß zuschreiben zu können. Diese Aktivität dürfte aber nur aus der Überlagerung von zwei Aktivitäten zustande gekommen sein (68^{min} und $3,3^{\text{h}}$). *W. Maurer* und *W. Ramm* (l. c. 17) zeigen, daß es sich dabei nicht um einen $n, 2n$ -Prozeß handeln kann. Auch trifft die Zuordnung, die *DeVries* und *Diemer* getroffen haben, nicht zu. *W. Maurer* und *W. Ramm* haben dagegen einen $n, 2n$ -Prozeß angegeben, der zu einer Aktivität mit einer Halbwertszeit von 52^{h} führt und dessen Ausgangskern das Blei mit der Masse 204 ist. Außer diesem $n, 2n$ -Prozeß wurde bisher nach Aktivitätsmessungen keiner gefunden. Nach den Messungen in der vorliegenden Arbeit kann aber der Wirkungsquerschnitt für $n, 2n$ -Prozesse in der gefundenen Größe nicht nur durch den Prozeß am seltenen Bleiisotop der Masse 204 erklärt werden. Es muß also noch bei einem anderen Bleiisotop einen $n, 2n$ -Prozeß geben, eine Tatsache, die auch durch die folgenden Überlegungen noch bestätigt wird.

¹⁷⁾ *W. Maurer* u. *W. Ramm*, Z. Physik **119**, 602 (1942).

¹⁸⁾ *J. J. Howland*, *D. H. Templeton* u. *J. Perlman*, Physic. Rev. **71**, 552 (1947).

¹⁹⁾ *H. DeVries* u. *G. Diemer*, Physica **6**, 599 (1939).

Bei Thallium sind Aktivitäten gefunden worden, deren Entstehung durch $n, 2n$ -Prozesse erklärt werden kann. Es finden sich die zwei Aktivitäten, die man dem $n, 2n$ -Prozeß am $^{203}\text{Tl}^{20)}$ und dem $^{205}\text{Tl}^{21)}$ zuschreiben kann.

Bei Quecksilber wurden auch $n, 2n$ -Prozesse gefunden, die zu den Aktivitäten von 23^h , 64^h und 43^{min} führen. Nach den Ausführungen im II. Teil/3 wird gezeigt werden, daß die Existenz des Prozesses $^{204}\text{Hg}(n, 2n)^{203}\text{Hg}$ mit einer Halbwertszeit von 43^{min} unmöglich ist, da die 43^{min} -Aktivität nicht einem instabilen Quecksilberisotop angehören kann. Die Zuordnung der beiden Aktivitäten von 23^h und 64^h ist für beide $^{197}\text{Hg}^{22)}$.

Nun soll der Versuch unternommen werden, die Größe des Wirkungsquerschnittes für den $n, 2n$ -Prozeß zu überprüfen und den Unterschied seiner Größe bei den verschiedenen Elementen zu deuten. Genaue Aussagen über die Größe zu machen, scheitert vor allem daran, daß die verwendeten Neutronen keineswegs energiehomogen sind und daß man auch das Energiespektrum zu wenig kennt.

Nach einer Arbeit von *V. F. Weißkopf* und *D. H. Ewing*²³⁾ kann man den Wirkungsquerschnitt des $n, 2n$ -Prozesses für energiehomogene Neutronen bestimmen; die Gleichung dazu lautet:

$$\sigma_{n, 2n} = r^2 \pi \cdot \left[1 - \left(1 + \frac{E - Q}{\tau} \right) e^{-\frac{E - Q}{\tau}} \right]. \quad (9)$$

Darin bedeutet E die Energie der einfallenden Neutronen, Q die Schwellenenergie für den $n, 2n$ -Prozeß, τ die Kerntemperatur, die berechnet werden kann aus der Beziehung $\tau = 2 \sqrt{5E/A}$; der Atomradius ist durch die Beziehung $r = 1,47 \cdot 10^{-13} \cdot A^{1/3}$ cm gegeben.

Zuerst wurde einmal der Wirkungsquerschnitt für Neutronen berechnet, deren Energie um 1 MeV größer als die Schwellenenergie ist. Als Schwellenenergie wurde willkürlich 4, 5 und 7 MeV angenommen, die Energie der einfallenden Neutronen daher 5, 6 und 8 MeV. Für Blei ist der geometrische Kernquerschnitt

$$r^2 = 2,39 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Die Querschnitte des $n, 2n$ -Prozesses für die drei Fälle betragen dann:

20) *K. Fajans* u. *A. F. Voigt*, *Physic. Rev.* **60**, 619 (1941).
W. Maurer u. *W. Ramm* (l. c.).

21) *F. A. Heyn*, *Nature* **139**, 842 (1937).
M. L. Pool, *J. M. Cork* u. *R. L. Thornton*, *Physic. Rev.* **52**, 239 (1937).
K. Fajans u. *A. F. Voigt*, *Physic. Rev.* **58**, 177 (1940).

22) *G. Friedlander* u. *C. S. Wu*, *Physic. Rev.* **60**, 747 (1941); **63**, 227 (1943).

23) *V. F. Weißkopf* u. *D. H. Ewing*, *Physic. Rev.* **57**, 472 (1940).

$$\begin{array}{lll}
 Q = 4 \text{ MeV} & E = 5 \text{ MeV} & \sigma = 1,01 \text{ barns,} \\
 Q = 5 \text{ MeV} & E = 6 \text{ MeV} & \sigma = 0,91 \text{ barns,} \\
 Q = 7 \text{ MeV} & E = 8 \text{ MeV} & \sigma = 0,76 \text{ barns.}
 \end{array}$$

Man sieht daraus erstens, daß der Wirkungsquerschnitt bei geringem Energieüberschuß den geometrischen Kernquerschnitt nicht erreicht, und zweitens, daß der Wirkungsquerschnitt bei gleichem Energieüberschuß der einfallenden Neutronen über die Schwellenenergie mit steigender Schwellenenergie kleiner wird.

Um die Gl. (9) nun für die vier untersuchten Elemente anwenden zu können, muß man die Bindungsenergie der Elemente ausrechnen. Die Schwellenenergie ist um den Faktor $(1 + 1/A)$ größer als die Bindungsenergie. Bei den schweren Elementen ist dieser Faktor gleich 1.

Die theoretische Arbeit von *N. Bohr* und *J. A. Wheeler*²⁴⁾ gibt die Möglichkeit, die Massen aller Kerne zu bestimmen, und damit kann man einfach die Schwellenenergien berechnen. Die Berechnung der Masse des Kernes mit der Ordnungszahl Z und der Massenzahl A erfolgt nach der Gleichung:

$$M(Z, A) = A(1 + f_A) + \frac{1}{2} B_A (Z - Z_A)^2 - \frac{1}{2} \delta_A \left\{ \begin{array}{l} A \text{ ungerade} \\ A \text{ gerade, } Z \text{ gerade} \\ A \text{ gerade, } Z \text{ ungerade} \end{array} \right\}. \quad (10)$$

f ist die Größe des Packungsanteiles, B_A , Z_A und δ_A sind Größen, die von *Bohr* und *Wheeler* in Tabellen zusammengestellt wurden.

Der Packungsanteil wurde den Tabellen von *J. Mattauch* und *S. Flüge*²⁵⁾ entnommen. Die so berechneten Schwellenenergien sind in Tab. 5 eingetragen. Außerdem wurden in dieser Tabelle auch die Häufigkeiten der Isotope angeschrieben.

Da die Be-Neutronen Energien bis zu 14 MeV besitzen, wird für einen Teil von ihnen immerhin die Möglichkeit der Erzeugung eines $n, 2n$ -Prozesses bestehen. Bei den F-Neutronen wird dagegen für alle Neutronen diese Möglichkeit nicht mehr bestehen. Bei höherer Schwellenenergie nimmt nun der Wirkungsquerschnitt, wie schon auf S. 11 gezeigt wurde, auch bei Verwendung von energiehomogenen Neutronen, deren Energie den gleichen Energieüberschuß über die Schwellenenergie besitzen, ab. Es muß daher bei der Verwendung der Ra + Be-Neutronen, die keineswegs energiehomogen sind, diese Abnahme besonders rasch erfolgen, da mit steigender Schwellenenergie der Anteil der Neutronen des Gesamtspektrums, die größere Energie besitzen, selbst stark abnimmt.

²⁴⁾ *N. Bohr* u. *J. A. Wheeler*, *Physic. Rev.* **56**, 426 (1939).

²⁵⁾ *J. Mattauch* u. *S. Flüge*, *Kernphysikalische Tabellen*, 1942, Verlag Springer.

Betrachtet man Tab. 5, dann sieht man, daß beim Quecksilber die Schwellenenergie gerade beim häufigsten Isotop hoch liegt, beim Thallium dagegen beim häufigsten am niedrigsten. Es ist also auf alle Fälle zu erwarten, daß der Wirkungsquerschnitt für Thallium größer als für Quecksilber ist, was ja auch das Experiment ergibt. Auch bei Blei und Wismut ist ein größerer Querschnitt zu erwarten. Über die genaue Größe der Unterschiede in der Größe der Wirkungsquerschnitte läßt sich natürlich, wegen der Unkenntnis der Neutronenenergien, nichts aussagen.

Tabelle 5.

Element	Massenzahl	Häufigkeit	Schwellenenergie
80 Hg	196	0,15	8,41
	198	10,12	8,12
	199	17,04	6,64
	200	23,25	7,93
	201	13,18	6,36
	202	29,54	7,01
	204	6,72	7,01
81 Tl	203	29,1	6,91
	205	70,9	5,99
82 Pb	204	1,5	7,47
	206	23,6	8,31
	207	22,6	6,82
	208	52,3	7,47
83 Bi	209	100,0	6,63

Bei Blei wurde aus der Größe der Wirkungsquerschnitte für den $n, 2n$ -Prozeß gefolgert, daß es neben dem bereits bekannten $^{204}\text{Pb}(n, 2n)^{203}\text{Pb}$ noch einen anderen geben muß. Nach den Schwellenenergien ist nun der Prozeß $^{207}\text{Pb}(n, 2n)^{206}\text{Pb}^*$ am wahrscheinlichsten. Es wäre immerhin denkbar, daß der isomere Kern des Bleis, der in ein stabiles Blei übergeht, eine sehr weiche Strahlung aussendet, die bisher der Beobachtung entgangen ist.

Was nun die absolute Größe des Wirkungsquerschnittes betrifft, so kann man, da man das Energiespektrum nicht kennt, nur aussagen, daß die Größenordnung sicherlich richtig ist.

Eine Abschätzung der Genauigkeit der Bestimmung der Schwellenenergien nach der Methode von *Bohr* und *Wheeler* wurde auf folgende Weise vorgenommen: Von *A. Berthelot*²⁶⁾ wurde die Bindungsenergie des jeweils zuletzt angelagerten

²⁶⁾ *A. Berthelot*, Journal de Physic et le Radium, Sér. VIII, Bd. III, 17 (1942).

Protons oder Neutrons an den Kern der Ordnungszahl 82, 83 und 84 berechnet.

In der Tab. 6 sind nun für einige Isotope die Neutronenbindungsenergien, berechnet nach *Berthelot*, eingetragen und zum Vergleich auch die Bindungsenergien, die man nach den Berechnungen von *Bohr* und *Wheeler* erhält.

Tabelle 6.

	<i>Berthelot</i>	<i>Bohr</i> u. <i>Wheeler</i>
207 Pb	6,78	6,82
208 Pb	7,19	7,47
209 Pb	4,18	5,14
210 Pb	5,01	5,71
210 Bi	4,37	4,87
211 Bi	5,14	5,33

Die Übereinstimmung ist überraschend gut; die Abweichungen sind nur in einem Fall 18%, sonst immer weniger.

Zweiter Teil.

Untersuchung der Absorption.

Die im ersten Teil beschriebenen Versuche haben bei allen untersuchten Elementen eine Absorption ergeben. Im zweiten Teil werden nun die Versuche beschrieben, die die Art der Absorption bestimmen sollen. Es besteht die Möglichkeit eines n, α - oder n, p -Prozesses, ferner kann Absorption auch durch einen Einfangprozeß eintreten. Die Wahrscheinlichkeit eines Absorptionsprozesses, bei dem ein geladenes Teilchen emittiert wird, ist theoretisch bei den schweren Kernen wegen des hohen Potentialwalles sehr gering. Die Wahrscheinlichkeit eines Einfangprozesses ist für große Energien der einfallenden Neutronen geringer als für kleine Energien, zumindest trifft das bei den leichten Kernen zu.

1. Untersuchung des n, α - und n, p -Prozesses.

Der Nachweis dieses Prozesses sollte durch die Untersuchung der emittierten Teilchen gebracht werden. Eine Zylinderionisationskammer (Höhe 10 cm und Durchmesser 14 cm) in Schutzringkonstruktion aus Messing wurde mit Zinn ausgekleidet, da bei Zinn bisher kein n, α - oder n, p -Prozeß beobachtet worden war. Die Innenelektrode führte zu dem Gitter eines Verstärkers mit einem anschließenden elektromagnetischen Zählwerk. In die Kammer konnten Platten aus dem zu unter-

suchenden Material gegeben werden. Die Größe der Platten betrug bei Blei und Wismut 8 cm Durchmesser und 0,5 cm Höhe. Quecksilber konnte in eine Schale aus Messing, die mit einem Silberblech umgeben war (bei Silber ist bisher auch kein n, α - oder n, p -Prozeß bekannt) und dieselben Dimensionen hatte, gegeben werden. Thallium wurde nicht untersucht, da kein Metall vorhanden war und zur Zeit auch keines beschafft werden konnte. Durch Bestrahlung mit Neutronen kann man das Auftreten von α - oder H-Strahlen feststellen. Das Kammerfüllgas war in diesem Falle Xenon. Es muß ein Gas verwendet werden, das selbst bei Bestrahlung keine α - oder H-Teilchen emittiert. Außerdem sollte das Gas leicht von Stickstoffresten zu reinigen sein, da Stickstoff einen sehr großen Wirkungsquerschnitt für Neutronenabsorption hat und daher schon in kleinen Mengen störend wirkt. Trotz sorgfältiger Reinigung durch mehrmaliges Ausfrieren des Xenons in flüssiger Luft und dann Abpumpen mit einer Diffusionspumpe konnten Reste von Stickstoff nicht gänzlich ausgeschaltet werden. Bei Bestrahlung der Kammer allein zeigte sich bereits ein Anstieg der registrierten Teilchenzahl. Daß es sich dabei um einen Effekt des Stickstoffes handelt, konnte durch Verminderung des Fülldruckes in der Kammer gezeigt werden.

Man kann die Energie der zu erwartenden Teilchen abschätzen. Die wellenmechanische Betrachtung des α -Zerfalles ermöglicht es, die Wahrscheinlichkeit des Austrittes eines α -Teilchens zu berechnen, wenn seine Energie auch nicht ausreicht, den Potentialberg nach rein klassischen Vorstellungen zu überschreiten. (*G. Gamow*²⁷⁾.)

Ein durch einen Neutroneneinfang angeregter Kern wird im allgemeinen die Anregungsenergie in Form von γ -Strahlung abgeben. Wenn die Lebensdauer des angeregten instabilen Kernes aber sehr kleiner wird, kann die Anregungsenergie auch durch Emission eines Teilchens abgegeben werden. Die Energie der zu erwartenden Teilchen beträgt mindestens 10 MeV.

Der Neutronenprozeß am Stickstoff wurde von mehreren Autoren genau untersucht. So fanden z. B. auch *G. Ortner* und *G. Protiwinsky*²⁸⁾, daß der Großteil der emittierten Teilchen Energien hat, die unter 2—2,5 MeV liegen. Die bei den n, α - und n, p -Prozessen an den schwersten Elementen zu erwartenden Energien sind also weit größer als bei den Stickstoffprozessen. Man kann daher die Empfindlichkeit des Verstärkers so einstellen, daß der Stickstoffeffekt nicht mehr gezählt wird. (Oder zumindest nicht mehr mit starker Ausbeute.)

²⁷⁾ *G. Gamow*, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität, Verlag Hirzel, Leipzig 1932.

²⁸⁾ *G. Ortner* u. *G. Protiwinsky*, Mitt. d. Inst. f. Radiumf. Nr. 434.

Die unterste Grenze der bei den Versuchen noch nachweisbaren Teilchen lag bei 0,6 MeV. (Die Eichung des Verstärkers auf Empfindlichkeit erfolgte mit Hilfe eines Influenzringkondensators²⁹⁾.) Durch die starke γ -Strahlung der Neutronenquelle wurde die Unruhe des Verstärkers erhöht, obwohl durch 5 cm Blei und 5 cm Wolfram die Strahlung abgeschwächt wurde.

Vor und nach jedem Versuch wurden Leerversuche gemacht, um die Wirkung des Stickstoffes zu überprüfen. Bei den unter-

suchten Elementen konnte kein n , α - oder n, p -Prozeß gefunden werden. Abb. 14 zeigt eine Messung an Quecksilber.

Auf der Ordinate sind die Teilchen pro Minute eingetragen und auf der Abszisse die Energie der noch gezählten Impulse. Es wurden die Differenzen aus der Teilchenzahl mit und ohne Bestrahlung eingezeichnet. Die mit \bullet bezeichneten Punkte beziehen sich auf den Leerversuch, der vor dem Hauptversuch gemacht wurde, und die mit \circ bezeichneten auf den darauffolgenden. Der Versuch mit Quecksilber ist durch \times bezeichnet. Die

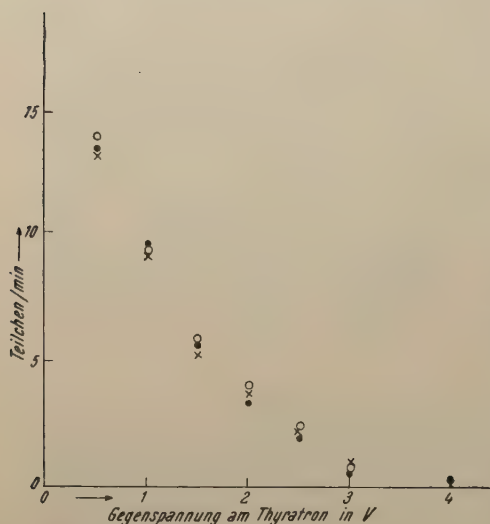


Abb. 14. Untersuchung der n , α - oder n, p -Prozesse.

Figur zeigt, daß bei Bestrahlung bei geringen Energien ein starker Effekt auftritt, der aber sowohl mit als auch ohne Quecksilber vorhanden ist. Es kann sich daher nur um den Stickstoffeffekt handeln. Die Energie, bei der die Zahl der Teilchen stark abnimmt, stimmt mit der von *Ortner* und *Protivinsky* gefundenen überein.

Um nun auch die Grenze der Wirkungsquerschnitte angeben zu können, wurde Uran in die Kammer gegeben und bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen die Zahl der Kernspaltungen registriert. Die geometrische Anordnung von Strahlungsquelle und Kammer war dieselbe.

Ein Vergleich der Zahl der Kernspaltungen*) mit der Zahl der α - oder H-Strahlen ergibt ein Verhältnis der Wirkungsquer-

²⁹⁾ *F. Hawliczek*, Dissertation Wien 1941.

*) Als Wirkungsquerschnitt für die Spaltung des ^{238}U durch schnelle Neutronen wurde nach Messungen von *Stetter* und *Lintner* (unveröffentlicht) 0,4 barns angenommen. Ferner wurde berücksichtigt, daß die Zahl der spaltfähigen Neutronen beim Durchgang durch Blei sehr stark abnimmt.

schnitte. Wurden keine α - oder H-Strahlen gezählt, so erhält man die obere Grenze des Wirkungsquerschnittes, wenn man die Fehlergrenzen der Messung einsetzt. Als Grenze des Querschnittes für den n, α - und n, p -Prozeß ergab sich

$$\sigma = 10^{-3} \text{ barns.}$$

Diese Grenze ist sicherlich zu hoch, da stets die ungünstigsten Fälle angenommen wurden.

2. Untersuchung der (n, γ) -Prozesse.

Nachdem die Untersuchung der n, α - und n, p -Prozesse als obere Grenze des Absorptionsquerschnittes 10^{-3} barns ergeben hat, erhebt sich nun die Frage, durch welche Prozesse die Absorption, die nach den im ersten Teil beschriebenen Versuchen gefunden wurde, zu erklären ist. Die Antwort auf diese Frage soll in erster Linie durch die Diskussion von Versuchen, die an anderer Stelle mit großen Neutronenintensitäten durchgeführt wurden, gegeben werden. Hier wurden nur einige Versuche gemacht, die aber wegen der geringen Neutronenintensität mit großen Fehlern behaftet sind.

Die in dieser Arbeit untersuchten Elemente wurden mit schnellen Neutronen bestrahlt und ihre Aktivität unter einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen. Die Bestrahlung der Elemente erfolgte in einer Anordnung, wie sie in Abb. 15 skizziert ist. Die Ra + Be-Strahlungsquelle befand sich in der inneren Eprouvette. Zwischen die innere und die äußere Eprouvette wurde die zu untersuchende Substanz gegeben. Blei und Wismut in Pulverform und Thallium als Azetat, da kein Metall mehr vorhanden war. Von jeder Substanz wurde das gleiche Volumen bestrahlt, damit die geometrische Anordnung bei der Bestrahlung stets die gleiche war. Um zu vermeiden, daß thermische Neutronen in die zu bestrahlende Substanz gelangen, wurde die äußere Eprouvette noch in einen Cadmiumzylinder, der mit Bor gefüllt war, gegeben. Nach der Bestrahlung wurde die Substanz in dicker Schicht unter dem Zählrohr gemessen, wobei auch hier auf möglichst gleiche geometrische Anordnung geachtet wurde. Es zeigte sich bei Pb und Bi keine mit Sicherheit feststellbare Aktivität, bei Hg eine Aktivität mit 43^{min} und bei Tl eine von 4,3^{min}. Die Aktivitäten waren nicht so stark, daß diese Halbwertszeiten mit großer Genauigkeit angegeben werden konnten. Bei Tl ist nur eine kurze Halbwertszeit in der

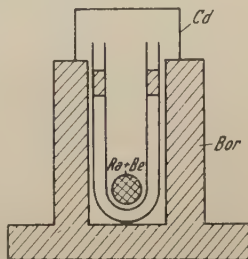


Abb. 15. Versuchsanordnung zur Aktivierung mit schnellen Neutronen.

Literatur angegeben. Bei Quecksilber ist eine Halbwertszeit von 43^{min} und eine von 48^{min} bekannt. Die Unterscheidung konnte durch die Halbwertszeit nicht gebracht werden, da, wie bereits gesagt, die Aktivität viel zu schwach war, um so geringe Unterschiede festzustellen. Eine Unterscheidung war aber dennoch erwünscht, da die letztere Halbwertszeit einem Goldisotop angehört und durch einen n, p -Prozeß entsteht. Das Auftreten einer 48^{min} -Periode hätte also einen großen Querschnitt für n, p bedeutet. Die Unterscheidung kann sehr einfach durch Absorption getroffen werden, da die beiden Strahlungen sehr verschiedene Energien haben. Die Aktivität wurde dadurch als 43^{min} -Periode identifiziert.

In derselben Anordnung wurde dann das gleiche Volumen Schwefelpulver aktiviert. Es ergab sich eine Aktivität, die man nur der bekannten 170^{min} -Aktivität des Siliziums zuschreiben kann, das durch einen n, α -Prozeß entstanden ist.

Der Wirkungsquerschnitt für den n, α -Prozeß am Schwefel für $d + d$ -Neutronen wurde von *P. Huber*³⁰⁾ genau gemessen und zu 0,065 barns angegeben. Es wurden nun die relativen Ausbeuten der anderen Elemente zu Schwefel bestimmt, um dadurch die Größenordnung der Wirkungsquerschnitte zu erhalten.

Es ergaben sich folgende Werte, die in Tab. 7 eingetragen sind. Zum Vergleich sind auch die Werte mit der Bormessung angegeben.

Tabelle 7.

	Aktivitäts- messung	Borkammer
S	0,065 barns	— barns
Bi	< 0,25 barns	0,13 barns
Pb	< 0,14 barns	0,05 barns
Tl	0,23 barns	0,24 barns
Hg	0,65 barns	0,25 barns

Bei Blei und Wismut können nur obere Grenzen der Querschnitte angegeben werden. Die Übereinstimmung mit den bedeutend genaueren Bormessungen ist zufriedenstellend. Die Abweichung bei Quecksilber kann auf eine starke begleitende γ -Strahlung zurückzuführen sein.

3. Diskussion der Ergebnisse.

Durch die Versuche, die im ersten Teil beschrieben wurden, ist eine Absorption von schnellen Neutronen festgestellt worden.

³⁰⁾ *P. Huber*, *Helv. phys. Acta* **14**, 163 (1941).

Die Untersuchungen des n, p - und n, α -Prozesses zeigen aber, daß diese Prozesse für die große Absorption nicht verantwortlich gemacht werden können. Es bleibt als Absorptionsprozeß also nur die Einfangung schneller Neutronen über. Dazu ist zu bemerken, daß die Einfangung thermischer Neutronen für diese Elemente gering ist. Bei leichten Elementen ist der Einfangquerschnitt thermischer Neutronen stets bedeutend größer als für schnelle Neutronen. Es liegen aber eine Anzahl von Versuchen vor, die dafür sprechen, daß der Einfangprozeß bei schweren Elementen für schnelle Neutronen wieder wahrscheinlicher wird. Diese Versuche sollen nun im folgenden besprochen werden.

*D. J. Hughes*³¹⁾ hat durch Messungen der Aktivitäten die relativen Ausbeuten der n, γ -Prozesse für Neutronen von einigen 100 keV gemessen. Er findet, daß sich die Wirkungsquerschnitte bei den schweren Elementen nicht stark von Element zu Element ändern, sondern einen gewissen Gang zeigen. Die Wirkungsquerschnitte von Atomen mit A kleiner 100 fallen rasch ab. Für $A = 100$ ist $\sigma = 0,1$ barns und bei $A = 15$ nur mehr 10^{-3} barns. Für Atome mit $A > 100$ scheint der Wirkungsquerschnitt konstant zu bleiben. Bi und Pb haben einen kleineren Querschnitt.

*J. H. E. Griffiths*³²⁾ untersucht die Absorption der Photoneutronen von einem $\text{Ra}\gamma + \text{Be}$ -Präparat. Er mißt die Aktivitäten der Zwischenkerne und vergleicht die Intensitäten. Während bei den leichtesten Elementen, die er untersucht ($A = 50-60$), die Wirkungsquerschnitte 0,002—0,004 barns betragen, steigt der Querschnitt für die schweren Elemente ($A = 160-200$) auf 0,13—0,20 barns.

Mit einer $\text{Ra} + \text{Be}$ -Neutronenquelle untersuchen *W. S. Dementy*^j und *D. W. Tymoschtschuk*³³⁾ die n, γ -Prozesse. Die Ergebnisse zeigen ein Ansteigen der Wirkungsquerschnitte für die schweren Elemente.

Die obigen Versuche zeigen alle, daß die Wirkungsquerschnitte bei den schweren Elementen größer werden. Die bei *Griffiths* gefundene Größenordnung stimmt mit der in dieser Arbeit gefundenen überein, wenn der Prozeß nicht sehr energieabhängig ist.

Noch beweiskräftigere Versuche liegen bei den in dieser Arbeit untersuchten Elementen selbst vor. *W. Maurer* und *W. Ramm*³⁴⁾ haben Blei und seine Nachbarlemente untersucht. Sie fanden, wie mehrere andere Forscher, eine Aktivität mit

³¹⁾ *D. J. Hughes*, *Physic. Rev.* **70**, 106 (1946).

³²⁾ *J. H. E. Griffiths*, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **170**, 513 (1939), Nr. 943.

³³⁾ *W. S. Dementy*^j u. *D. W. Tymoschtschuk*, *Bull. Acad. Sci. U. R. S. S.* **4**, 315 (1940).

³⁴⁾ *W. Maurer* u. *W. Ramm*, *Z. Physik* **119**, 602 (1942).

$3,3^h$ Halbwertszeit. Da sie durch den Prozeß $^{209}\text{Bi}(n,p)^{209}\text{Pb}$ ebenfalls die $3,3^h$ Periode erhalten konnten, ist die Zuordnung eindeutig. Diese Zuordnung bestätigt nur eine Zuordnung von *K. Fajans* und *A. F. Voigt*³⁵⁾, die die Verfasser durch Versuche mit Uranblei gemacht haben. ^{209}Pb muß auch durch den $^{208}\text{Pb}(n,\gamma)$ -Prozeß entstehen. *Maurer* und *Ramm* haben nun Blei mit verlangsamen $\text{Be} + d$ -Neutronen bestrahlt. Sie finden nur eine sehr geringe Aktivität von $3,3^h$. Durch Vergleich mit der Aktivität von Mangan ($\sigma = 10$ barns) fanden sie einen Wirkungsquerschnitt von ungefähr 10^{-3} barns. Bestrahlten sie dagegen die Bleiprobe direkt am „target“, dann wird die Aktivität 20mal stärker³⁶⁾. Durch Cadmiumfilterung ändert sich nichts an der Aktivität, sie muß durch schnelle Neutronen erzeugt worden sein. Wenn der Wirkungsquerschnitt für die verlangsamen Neutronen 10^{-3} barns ist, dann ist er für die unverlangsamen $0,02$ barns. Der in dieser Arbeit gefundene Wert beträgt $0,05$ barns. *Maurer* und *Ramm* halten die Möglichkeit eines (n,γ) -Prozesses mit schnellen Neutronen auch bei ^{204}Pb für nicht ausgeschlossen.

Bei Wismut wurde von *Maurer* und *Ramm* ebenfalls ein n,γ -Prozeß für schnelle Neutronen sichergestellt. Bei Neutronenbestrahlung von Bi wird die entstehende Aktivität mit der des RaE identifiziert. Über das Verhältnis der Aktivität bei der Bestrahlung mit verlangsamen zu der mit unverlangsamen Neutronen wird nur gesagt, daß sie mit unverlangsamen viel stärker ist.

Bei Blei und Wismut ist also sichergestellt, daß es sich um einen wahren Absorptionsprozeß handelt. Sowohl beim ^{210}Bi als auch beim ^{209}Pb handelt es sich um Isotope, die eine Masse haben, die um 1 größer ist als die des letzten stabilen Isotops, und daher nur durch einen (n,γ) -Prozeß entstanden sein können.

Die in dieser Arbeit gefundene Absorption, die nicht durch n,α - oder n,p -Prozesse zustande gekommen ist, kann auch nur durch einen n,γ -Prozeß erklärt werden.

Bei Thallium liegen keinerlei Messungen vor, die über das Auftreten eines n,γ -Prozesses mit schnellen Neutronen berichten. Die Ergebnisse dieser Arbeit können aber auch nur durch einen solchen ihre Erklärung finden.

³⁵⁾ *K. Fajans* u. *A. F. Voigt*, *Physic. Rev.* **60**, 626 (1941).

³⁶⁾ *Maurer* und *Ramm* versuchen, den kleinen Einfangquerschnitt für langsame Neutronen durch zwei verschiedene Möglichkeiten zu erklären. Entweder es nimmt die Dichte der Kernniveaus am Ende des periodischen Systems wieder ab, was zwar einen Widerspruch zu dem Tröpfchenmodell bedeutet, aber durch Arbeiten von *R. Fleischmann* (*Z. Physik* **103**, 113 [1936]) teilweise bestätigt wird, oder es existieren Spinauswahlregeln.

Bei Quecksilber ist der Beweis des n, γ -Prozesses nur mit schnellen Neutronen auch noch nicht eindeutig geliefert, aber doch auch sehr wahrscheinlich.

Bei der Bestrahlung von Quecksilber mit Neutronen findet man eine sehr starke Aktivität mit einer Halbwertszeit von 43^{min} . Die Aktivität ist bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen um vieles stärker als bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen, eine Tatsache, die von allen Autoren bestätigt wird³⁷⁾. Ebenfalls von mehreren Autoren wird gefunden, daß die Bestrahlung von Gold mit Deuteronen nie zu der 43^{min} -Aktivität führt³⁸⁾. Es scheidet daher die Zuordnung zu ^{197}Hg (durch $d, 2n$) und zu $^{198}\text{Hg}^*$ (durch d, n) aus. Ferner wurde durch Absorptionsmessungen gezeigt, daß es sich bei der 43^{min} -Aktivität um die Strahlung eines isomeren Kernes handelt. Von *G. Friedlander* und *C. S. Wu*³⁹⁾ wurde diese isomere Strahlung genauestens untersucht und eindeutig als K-Strahlung des Quecksilbers identifiziert. Dadurch ist sichergestellt, daß es sich bei der 43^{min} -Periode um ein Isomer eines stabilen Hg-Isotops handeln muß. $^{196}\text{Hg}^*$ ist sehr unwahrscheinlich, da wegen der geringen Häufigkeit des Isotops die große Ausbeute der Aktivität nicht zu verstehen wäre. Bei der weiteren Zuordnung herrschen nun zwei verschiedene Ansichten der Autoren. *G. Friedlander* und *C. S. Wu* ordnen es dem $^{201}\text{Hg}^*$ zu. Begründet wird diese Zuordnung von ihnen damit, daß bei den Massenzahlen 199, 200, 201 und 202 die Bildung durch einen n, γ -Prozeß aus dem um 1 niedrigeren Isotop entstanden sein müßte und der Querschnitt für thermische Neutronen aber sehr gering ist.

R. Sherr und Mitarbeiter⁴⁰⁾ ordnen die Aktivität von 43^{min} dem $^{199}\text{Hg}^*$ oder $^{201}\text{Hg}^*$ zu. Diese Zuordnung wird durch das Entstehen der Aktivität bei der α -Bestrahlung von Platin gestützt, verlangt aber die Existenz eines n, γ -Prozesses mit schnellen Neutronen.

Die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse können nur durch die letztere Zuordnung erklärt werden, da bei der Zuordnung zu $^{204}\text{Hg}^*$ der Entstehungsprozeß ein n, n -Prozeß sein müßte und die große Absorption ungeklärt bliebe.

Von *Sherr* und Mitarbeitern wurde die bei der Neutronenbestrahlung entstandene Aktivität in der Hg-, Au- und Pt-Fraktion genauer untersucht. Nimmt man den Entstehungsprozeß der 43^{min} Hg-Aktivität als n, γ -Prozeß mit schnellen

³⁷⁾ *E. McMillan, M. Kamen u. S. Ruben*, Physic. Rev. **52**, 375 (1937).
M. L. Pool, J. M. Cork u. R. L. Thornton, Physic. Rev. **52**, 239 (1937).
F. A. Heyn, Nature **139**, 842 (1937).

³⁸⁾ *C. S. Wu u. G. Friedlander*, Physic. Rev. **60**, 747 (1941).

³⁹⁾ *G. Friedlander u. C. S. Wu*, Physic. Rev. **63**, 227 (1943).

⁴⁰⁾ *R. Sherr, K. T. Bainbridge u. H. H. Anderson*, Physic. Rev. **60**, 473 (1941).

Neutronen an, was nach dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich ist, dann ist das Verhältnis der relativen Ausbeuten:

$$(n, \alpha) : (n, p) : (n, \gamma) = 10^{-4} : 10^{-3} : 1.$$

Hat der (n, γ) -Prozeß einen Wirkungsquerschnitt in der Größenordnung von 0,1 barns, dann ergibt sich für den n, α - und n, p -Prozeß ein Querschnitt von 10^{-5} , bzw. 10^{-4} barns; also noch um 1, bzw. 2 Zehnerpotenzen kleiner, als in dieser Arbeit als Grenze angegeben wurde.

Die Aktivitätsmessungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, sollen nur zeigen, daß auch bei Bestrahlung mit der Ra + Be-Quelle stets die von anderer Seite her bekannten stärksten Aktivitäten gefunden wurden; bei diesen handelt es sich, wie oben gezeigt wurde, um n, γ -Prozesse. Da das Ergebnis der Messung der Aktivitäten und das der Messung mit der Borkammer innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt, kann der bei den Messungen im ersten Teil gefundene Absorptionsquerschnitt als Einfangquerschnitt für schnelle Neutronen aufgefaßt werden.

Zusammenfassung.

Durch Kugelabsorptionsversuche an Bi, Pb, Tl und Hg mit einer Ra + Be- und einer Rn + F-Strahlungsquelle wurden Querschnitte für die Absorption und den $n, 2n$ -Prozeß festgestellt. Gemessen wurde die thermische Neutronendichte im Wassertank mit einer Borkammer als Indikator. Die Energie der F-Neutronen reicht nicht aus, um $n, 2n$ -Prozesse auszulösen. Es läßt sich daher aus diesen Versuchen ein Absorptionsquerschnitt bestimmen.

Er beträgt:

$$\begin{aligned} \text{Bi } \sigma &= 0,06 \pm 0,04 \text{ barns,} \\ \text{Pb } \sigma &= 0,04 \pm 0,03 \text{ barns,} \\ \text{Tl } \sigma &= 0,22 \pm 0,06 \text{ barns,} \\ \text{Hg } \sigma &= 0,25 \pm 0,03 \text{ barns.} \end{aligned}$$

Bei den Versuchen mit der Ra-Be-Neutronenquelle ergab sich bei allen Elementen bis auf Hg eine Vermehrung der Neutronenintensität. Die Summe dieser Querschnitte und der Absorptionsquerschnitte ergibt den Querschnitt für den $n, 2n$ -Prozeß:

$$\begin{aligned} \text{Bi } \sigma &= 0,26 \pm 0,05 \text{ barns,} \\ \text{Pb } \sigma &= 0,25 \pm 0,04 \text{ barns,} \\ \text{Tl } \sigma &= 0,59 \pm 0,07 \text{ barns,} \\ \text{Hg } \sigma &= 0,07 \pm 0,04 \text{ barns.} \end{aligned}$$

Nach V. F. Weißkopf und D. H. Ewing wurde der Wirkungsquerschnitt für den $n, 2n$ -Prozeß diskutiert. Dabei werden die Schwellenenergien nach einer Methode von N. Bohr und

J. A. Wheeler berechnet. Der Gang der Wirkungsquerschnitte ist verständlich.

Aus den Messungen muß gefolgert werden, daß bei Blei, außer dem durch Aktivitätsmessungen gefundenen $n, 2n$ -Prozeß bei ^{204}Pb , noch bei einem anderen Isotop ein $n, 2n$ -Prozeß vorhanden sein muß. Wahrscheinlich dürfte es sich um das ^{207}Pb als Ausgangskern handeln, da dafür die Schwellenenergie geringer als bei ^{206}Pb und ^{208}Pb ist.

Genauere Untersuchungen der Absorption ergeben, daß es sich nicht um n, α - oder n, p -Prozesse handelt. Die obere Grenze für diese beiden Prozesse wurde mit 10^{-3} barns bestimmt. Durch Messungen der relativen Ausbeuten der β -Aktivitäten werden ähnliche Werte wie bei den Bormessungen gefunden. Es wird an Hand der Aktivitätsmessungen gezeigt, daß es sich bei der Absorption um Einfangprozesse handelt.

An dieser Stelle möchte ich dem Institut für Radiumforschung der Akademie der Wissenschaften in Wien meinen besten Dank aussprechen für die jederzeitige freundliche Überlassung der Strahlungsquellen.

Mein besonderer Dank gilt auch meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor *K. Przibram* und Frau Professor *B. Karlik* für ihre stete Anteilnahme an dieser Arbeit.

Ferner danke ich Dr. *H. Moser* für die Unterstützung bei den Versuchen.

Möglichkeiten und Grenzen der photographischen Methode in Kernphysik und kosmischer Strahlung*).

Von

Marietta Blau.

Columbia University, Pupin Institute, New York.

(Eingelangt am 21. Mai 1949.)

Das Arbeitsgebiet — der feste Aggregatzustand der Materie — verdankt seine Entwicklung hauptsächlich praktischen Erwägungen. Nur selten hat sich ein Forscher, wie unser verehrter Jubilar, diesem Gebiet aus rein wissenschaftlicher und vielleicht ästhetischer Begeisterung gewidmet. Daß heute seine Untersuchungen über Fluoreszenz und Phosphoreszenz so große praktische Bedeutung haben, ist wohl der Qualität und Systematik dieser Untersuchungen zu danken, war aber nicht der Beweggrund seiner Forschungen.

Die Untersuchung über das latente Bild in der Photographie mit Korpuskularstrahlung — obwohl ähnlich dem früher erwähnten Forschungsgebiet — verdankt ihre Entwicklung der mehr profanen Erwägung: „Denn was man schwarz auf weiß besitzt, kann man getrost nach Hause tragen.“

Dieses Teilgebiet der Photographie stand naturgemäß von jeher im Dienste der Radioaktivität, Kernphysik und Ultrastrahlung und entwickelte sich allmählich zu seinem jetzigen Stand zugleich mit diesen Wissenschaften. Andererseits hat aber auch die photographische Methode sehr wertvolle Beiträge zu diesen Wissensgebieten geliefert.

In den ersten Jahren nach der Entdeckung der Radioaktivität wurde das Vorhandensein radioaktiver Strahlungen durch die allgemeine Schwärzung der exponierten photographischen Platte nachgewiesen. Die Intensität der Strahlung wurde gegebenenfalls durch densitometrische Messungen bestimmt, die aber nur bei genau gleicher Exposition und gleichen Entwicklungsbedingungen zu quantitativen Resultaten führen können. Daher wurde die photographische Methode bald durch die genauere und weniger umständliche Ionisationsmethode ersetzt.

*) Herrn Prof. Dr. *Karl Przibram* zum 70. Geburtstag gewidmet.

Die Tatsache, daß die photographische Methode trotzdem in der modernen Kernphysik eine nicht unbedeutende Rolle spielt, ist der Entdeckung *Kinoshitas* zu danken. Im Jahre 1909 fanden *Kinoshita* und kurz nachher *Reinganum*, *Michl* und andere, daß Alpha-Partikeln, die streifend auf die Platte fallen, sogenannte Punktreihen hervorrufen, d. h. entlang ihrer Bahn durch die Emulsion eine bestimmte Anzahl von Bromsilberkörnern entwickelbar machen. Die Länge dieser Bahnen ist proportional zu der Reichweite der Partikeln und hängt vom Bremsvermögen der Emulsion ab, während die Zahl der entwickelbaren Körner per Wegeinheit von der Empfindlichkeit der Emulsion abhängt und in einem funktionellen Zusammenhang mit der spezifischen Ionisierung der Partikeln steht. Damit war es möglich, auf photographischem Weg quantitative Messungen über Zahl und Reichweite von Alpha-Partikeln durchzuführen.

Die große Entdeckung *Rutherfords* — die Zertrümmerung des Stickstoffkernes durch Alpha-Partikeln — mobilisierte alle damals zur Verfügung stehenden Methoden im Wettkampf um die Erforschung der Grundlagen dieses Phänomens. Es war naheliegend, auch die photographische Emulsion für diese Untersuchungen zu erproben, da sie im Gegensatz zu allen anderen Methoden seltene Strahlungsereignisse über lange Zeiten akkumulieren kann.

Die Voraussetzung für den Erfolg dieser Unternehmungen war, daß Protonen, ähnlich wie Alpha-Teilchen, eine spezifische Wirkung auf die photographische Emulsion ausüben. Aber, obgleich das Ionisierungsvermögen für Alpha-Partikeln nur 4mal größer ist als das von Protonen gleicher Reichweite, war es anfangs nicht möglich, entsprechend empfindliche Emulsionen zu finden, die Bahnen von Protonen als Punktfolgen abbilden.

Durch systematische Untersuchungen an photographischem Material gelang es schließlich — zuerst im Wiener Institut für Radiumforschung —, die besten Bedingungen für die Registrierung von Protonenbahnen zu finden, und zwar zunächst in vorbehandelten, und später, durch das Interesse der Ilford Ltd., London, in handelsüblichen Ilford Halftone-Platten. Die Korn-dichte in diesen Protonenbahnen war geringer als in Alpha-Bahnen, und namentlich Protonen großer Geschwindigkeit gaben ziemlich kornarme Bahnspuren; trotzdem konnten in dicken Emulsionsschichten (70—100 Mikron) und unter geeigneten Entwicklungsbedingungen Protonen bis 13 MeV nachgewiesen werden. Wegen des relativ hohen Wasserstoffgehaltes der photographischen Emulsion können in gleicher Weise auch Neutronen durch ihre Rückstoßprotonen registriert werden.

Es wurden Untersuchungen über Atomzertrümmerung und Streuungsversuche mit der photographischen Methode durchgeführt. Ein besonderer Vorteil war die zuerst von *Goldhaber*

verwendete Imprägnationstechnik, mit der verschiedene Elemente in die Emulsion eingeführt werden, ihre Zertrümmerung direkt beobachtet und die Energiebilanz dieser Prozesse studiert werden kann. Emulsionen geringer Empfindlichkeit, imprägniert mit Uransalzen oder Salzen anderer spaltbarer Elemente, sind vorzüglich geeignet für das Studium von Atomspaltungsprozessen, und einige wichtige Beiträge zu diesem Forschungsgebiet wurden mit Hilfe der Emulsionstechnik gewonnen. 1947 wurde von *Demers* und *Wollan* beobachtet, daß gleichzeitig mit den Spaltungsprozessen Alpha-Teilchen emittiert werden, und in demselben Jahr wurde erstmalig mit der photographischen Methode von *Green* und *Livesey* und von *Tsien-Sam-Tsiang* 3fache und 4fache Spaltung des Uraniumatoms nach Neutronbombardement gefunden.

Es soll hier nicht auf die Vor- und Nachteile der photographischen Methode gegenüber anderen Untersuchungsmethoden eingegangen werden; es ist jedoch klar, daß die Fähigkeit der Platte, Strahlungseindrücke zu sammeln, sie überall dort geeignet macht, wo nur geringe Strahlungsintensitäten zur Verfügung stehen.

Daher wurden auch die ersten größeren Erfolge dieser Methode in der Untersuchung über kosmische Strahlung erzielt und erstmalig in photographischen Versuchen das Vorhandensein großer Mengen schwerer Teilchen in der kosmischen Strahlung und das Phänomen der Sternbildung — Vielfachzertrümmerung und Kernverdampfung — beobachtet. Die Energie der von dem zertrümmerten Atom emittierten Partikeln wurde, sofern die Bahnsuren dieser Teilchen in der Emulsion endeten, aus Reichweitmessungen berechnet und die Energie der die Emulsion verlassenden Teilchen aus Korndichten abgeschätzt. Die Zahl der Zertrümmerungssterne in Abhängigkeit von Seehöhe und geographischer Breite gibt wichtige Aufschlüsse über die Produktion und Absorption der für die Sternbildung verantwortlichen Komponente in der kosmischen Strahlung¹).

Die photographische Emulsionstechnik war zur Zeit dieser Entdeckungen noch nicht vollkommen befriedigend, erstens wegen der begrenzten Emulsionsdicke (70—100 Mikron) und zweitens wegen mangelnder Empfindlichkeit; nur Partikeln, deren Energieverlust größer oder gleich 0,045 MeV pro cm Luft betrug — entsprechend Protonen von ungefähr 13 MeV —, konnten als zusammenhängende Punktfolgen erkannt werden.

¹) Die theoretische Grundlage dieser Vorgänge wird wohl erst vollkommen verstanden werden, wenn Experimente mit künstlich beschleunigten Partikeln bekannter Energie vorliegen; solche Experimente wurden kürzlich mit dem Zyklotron in Kalifornien durchgeführt und die Sternbildung, hervorgerufen durch Alpha-Partikeln und Deuteronen, als Funktion der Energie dieser Partikeln untersucht.

Beiden Übelständen wurde in den letzten Jahren durch die sogenannten Nuclear-Emulsionen abgeholfen; diese Emulsionen, die zuerst von Ilford Ltd., London, und seit kurzem auch von Eastman-Kodak, Rochester, hergestellt werden, sind wesentlich verschieden von gewöhnlichen oder Röntgenstrahlen-Emulsionen; sie haben vielfach größeren Gehalt an Silberbromid, ein verhältnismäßig kleines Korn, geringe Lichtempfindlichkeit und werden in dicken Schichten bis zu 600 Mikron verarbeitet. Die Entwicklungsmethoden für diese Platten wurden hauptsächlich an der Universität Bristol von *Ochialini*, *Powell*, *Lattes* usw. ausgearbeitet, und dort wurde auch das photographische Material²⁾ standardisiert. An Hand eines großen statistischen Materials wurde der Zusammenhang zwischen Energie und Reichweite in der Emulsion sowie die Relation Korndichte—Energieverlust in den Punktfolgen für alle damals bekannten Teilchenarten festgestellt.

Neue Methoden und verfeinerte Meßinstrumente haben in der Physik im allgemeinen, aber besonders im Gebiet der Kernphysik zu neuen Entdeckungen geführt. Mit der vorher erwähnten Ilford-Emulsion ist es möglich, Protonen bis zu 50 MeV nachzuweisen, entsprechend einem Energieverlust von ungefähr 0,004 MeV/ μ in der Emulsion. Das bedeutet einen großen Fortschritt gegenüber den alten Emulsionen, obgleich sogar ein 50 MeV-Proton einen vernachlässigbar kleinen Energiewert besitzt, verglichen mit den primären Protonen in der kosmischen Strahlung von mehreren Billionen Volt!

In der Zwischenzeit war die von *Yukawa* theoretisch vorausgesagte Partikel — Meson — mit ungefähr 200mal Elektronenmasse experimentell in *Wilson-Kammer-Aufnahmen* und *Geiger-Müller-Zählröhren* bestätigt worden. Entsprechend der früher erwähnten Empfindlichkeit der neuen Emulsionen schien es möglich, Mesonenbahnen bis zu ungefähr 1000 Mikron Länge als Punktfolgen zu erhalten.

Von hier ab kann der Fortschritt der photographischen Methode nur im Zusammenhang mit der Theorie der Mesonen beschrieben werden. Beide haben sich aneinander entwickelt; die neuen theoretischen Kenntnisse erforderten neue verfeinerte Meßmethoden und ferner Emulsion von noch größerer Empfindlichkeit.

Im Januar 1947 exponierte *Perkins* Ilford (BI)-Emulsionen für einige Stunden in einem Flugzeug in ungefähr 10 km Höhe. Er fand in seinen Platten ein neues, bisher unbekanntes Phänomen

²⁾ Es ist nicht möglich, im Rahmen dieses Aufsatzes allen Autoren gerecht zu werden, die erfolgreich an der Entwicklung der photographischen Methode mitgearbeitet haben; es sollen nur kurz die Verdienste von *P. Demers*, *N. A. Perfilov*, *M. M. Shapiro*, *H. Yagoda* und *A. Zhdanov* hervorgehoben werden.

— multiple Kernzertrümmerung durch Mesonen: In einem Stern, bestehend aus 4 Zweigen, entsprach eine der Bahnen einer einfallenden Partikel, wie aus der zum Sternzentrum hin zunehmenden Korndichte geschlossen werden konnte. Das Aussehen dieser Bahn war wesentlich verschieden von anderen bisher bekannten Partikelbahnen, sowohl was seine geringere Korndichte als auch den Verlauf der Bahn betrifft, der nicht geradlinig, sondern infolge Vielfachstreuung wellenförmig war. Die Partikel, die die Zertrümmerung hervorruft, ist nahe dem Ende ihrer Reichweite und kann daher aus Gründen der Energiebilanz nicht als Proton aufgefaßt werden. Andererseits weisen die geringe Korndichte, der Gradient der Korndichte in der Bahn und die erhöhte Streuung auf eine Partikel von wesentlich kleinerer als Protonenmasse hin.

Weitere Versuche von *Perkins* und den Physikern der Bristolgruppe bestätigen das erste Ergebnis, daß langsame geladene Teilchen von kleiner Masse, die in der kosmischen Strahlung anwesend sind, Zertrümmerung von Atomkernen mit der Emission von mehreren schweren Teilchen hervorrufen können.

Sind diese leichten Partikeln identisch mit den in *Wilson-Kammern* gefundenen Mesonen? Um diese Frage zu entscheiden, mußte die Masse der Teilchen mit den zur Verfügung stehenden Methoden — Korndichte und Streuungsmessungen (Abweichung von der geradlinigen Bahn) — untersucht werden, was zu einem Werte von ungefähr 300mal Elektronenmasse führte.

Wegen des statistischen Charakters der Kornverteilung in der photographischen Emulsion und Schwankungen, bedingt durch Entwicklungsmethoden und den sogenannten Fadingeffekt, ist es schwierig, die Natur eines Teilchens zu diagnostizieren, wenn nur ein einzelnes Ereignis vorliegt. Nur wenn eine genügende Anzahl gleichartiger Partikeln beobachtet wird, oder wenn es mit anderen physikalischen Ereignissen verknüpft ist, oder schließlich wenn die Beurteilung eines Phänomens der Kritik und Kombinationsgabe von Physikern wie *Perkins*, *Lattes*, *Ochialini* und *Powell* — um nur einige zu nennen — unterworfen wird, kann es zu wichtigen Entdeckungen führen.

Neben den früher erwähnten Mesonenbahnen, die zur Kernzertrümmerung führten, wurden auch Mesonen gefunden, die ohne irgendwelche sekundäre Partikelemission in der Emulsion endeten, und schließlich einige wenige, die am Ende ihrer Reichweite zur Emission einer einzelnen Partikel führten, die wegen ihrer stark wellenförmigen und überaus kornarmen Bahn als eine sehr leichte Partikel von sogar geringerer Masse als das primäre Meson erkannt wurde. In einigen günstigen Fällen konnte die in der Emulsion endende Bahn dieser leichten Partikel verfolgt werden, und in allen diesen Fällen ergab sich

eine Bahn von gleicher Länge unabhängig vom Emmissionswinkel. Daraus wurde auf einen spontanen Zerfall des primären π -Mesons in ein sekundäres μ -Meson geschlossen. Aus dem Verhältnis der Korndichte und der Streuung in den Bahnen der π - und μ -Mesonen wurde das Verhältnis ihrer Massen erschlossen und die Energiebilanz des spontanen Zerfalles des π -Mesons in ein μ -Meson und ein Neutrino errechnet. Das die Kernzertrümmerung verursachende Teilchen wurde als negatives π -Meson identifiziert. Das Verhältnis der Massen von π - und μ -Meson $= \frac{m_{\pi}}{m_{\mu}} = 1,32$; dieser Wert steht in Einklang mit den Werten, die in Kalifornien mit magnetischen Messungen an im Zyklotron künstlich erzeugten Mesonen gefunden wurden.

Auch alle anderen Ergebnisse über Mesonen, die in Ultrastrahlungsuntersuchungen erhalten wurden, konnten in Versuchen am Zyklotron bestätigt werden. Außerdem konnten wegen der im Zyklotron zur Verfügung stehenden weitaus größeren Anzahl von Mesonen viel eingehendere Untersuchungen gemacht werden, die übrigens ebenfalls zum größten Teil mit der photographischen Methode durchgeführt wurden. Ein großer Vorteil der Untersuchungen am Zyklotron, im Gegensatz zu Experimenten mit kosmischer Strahlung, ist die Möglichkeit einer magnetischen Trennung von positiven und negativen Mesonen. Auf diese Versuche, die noch keineswegs abgeschlossen sind, soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Trotz der großen Erfolge der photographischen Methode auf dem Gebiete der kosmischen Strahlung konnte doch bis vor kurzem nur ein ganz geringer Prozentsatz aller Phänomene untersucht werden, wegen der verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Emulsionen. Ein gewisser Fortschritt waren in dieser Hinsicht die N. T. B.-Emulsionen von Eastman-Kodak, mit denen anfangs 1948 Protonen bis zu 147 MeV nachgewiesen werden konnten.

Ende 1948 wurde zuerst von Kodak Ltd., London, und seit kurzem auch von Eastman-Kodak in Amerika eine neue, wesentlich empfindlichere Emulsion hergestellt, die zunächst an β -Partikeln erprobt wurde. Wegen der starken Streuung von β -Partikeln ist es aus geometrischen Gründen (die Partikeln werden aus der Emulsion herausgestreut) unwahrscheinlich, die Gesamtbahn von Elektronen großer Geschwindigkeit in der Emulsion zu erhalten. Trotzdem war es möglich, gelegentlich Bahnen von über 1 MeV in der Emulsion zu verfolgen, was einer spezifischen Ionisation im Anfang der Bahn entspricht, die gleich oder mindestens sehr nahe dem Werte der minimalen spezifischen Ionisierungsenergie für einfach geladene Teilchen liegt.

Mit anderen Worten, die Empfindlichkeit dieser neuen Emulsion ist so groß, daß alle in der kosmischen Strahlung vorhandenen Primärpartikeln nachweisbar sind. Natürlich bringt diese erhöhte Empfindlichkeit auch Nachteile mit sich; die Platten müssen gleich nach ihrer Erzeugung verwendet werden, da sie dauernd die überall vorhandene kosmische Strahlung sammeln. Weiters ist es nicht möglich, das Kriterium der Korndichte zur Massenbestimmung von Partikeln kleiner Geschwindigkeit heranzuziehen, da wegen der großen Empfindlichkeit der Emulsion die Bromsilberkörner so dicht aneinanderliegen, daß eine nahezu kontinuierliche Reihe entsteht.

Diese Emulsionen wurden erstmalig von der Bristolgruppe am Jungfrauoch exponiert. Man fand interessante Aufnahmen des μ -Meson- β -Partikel-Zerfalles und Schauer von β -Partikeln, begleitet von schweren Teilchen.

Aber außer diesen bereits von anderen Untersuchungen bekannten Phänomenen wurde ein neues, wichtiges Ergebnis gefunden. Verschiedene Forscher hatten bereits früher in Nebelkammeraufnahmen die Existenz einer einfach geladenen Partikel mit einer Masse ungefähr gleich der halben Protonenmasse beobachtet. Auch in photographischen Platten wurden gelegentlich Bahnen gefunden, deren Korndichte auf Partikeln dieser Masse hinwies, doch waren wegen des früher erwähnten Fadingeffektes die Schlüsse durchaus nicht zwingend.

In den neuen Emulsionen wurde aber die Existenz dieses Mesons — τ -Meson — mit einer Masse von ungefähr 1000mal Elektronenmasse durch folgende Beobachtung weitgehend gestützt. Eine Partikel, deren Masse aus der beobachteten Streuung zu ungefähr 1000 Me bestimmt wurde, erzeugt nahe dem Ende ihrer Bahn einen aus drei Zweigen bestehenden Stern. Der eine Zweig ist deutlich als Bahn eines π -Mesons zu erkennen, das seinerseits am Ende seiner Reichweite eine Kernzertrümmerung hervorruft; die beiden anderen Zweige sind sehr kornarme Bahnen, die, da sie nicht in der Emulsion enden, nicht ohne weiteres identifiziert werden können. Aus Korndichtebestimmungen, aus der Beobachtung, daß die drei Bahnen komplanar sind, und schließlich aus energetischen Überlegungen schließen die Autoren, daß wir hier den spontanen Zerfall eines τ -Mesons in 3 π -Mesonen vor uns haben. In den Ilford-Emulsionen hätte dieses Phänomen wegen der geringen Ionisierungsdichte der beiden energiereichen π -Mesonen nicht beobachtet werden können.

Ein weiterer möglicher Fall eines τ -Mesons wurde von *Leprince-Ringuet* in einer photographischen Emulsion beobachtet. In einem Zertrümmerungsstern wird ein Zweig wegen Streuung und Korndichtegradient als einfallendes τ -Meson gedeutet. Die Summe der Energien der bei der Zertrümmerung emittierten

Teilchen führt zu einer Energiebilanz, in der dem die Zertrümmerung verursachenden Meson eine Masse von mehr als 700 Me zugeschrieben werden muß.

Bevor wir das Kapitel über die „Pionierarbeit der photographischen Methode“ beschließen, muß noch eine Entdeckung neuesten Datums erwähnt werden. Diese Entdeckung benötigte nicht einmal die zur höchsten Empfindlichkeit gesteigerten Emulsionen, wohl aber die moderne Technik, Ballonflüge bis zu Höhen von 30 km erfolgreich durchzuführen.

Bradt und *Peters* in Rochester und *Freyer*, *Lofgren*, *Ney* und *Oppenheimer* in Minnesota fanden in Ilford-Emulsionen, die mehrere Stunden lang in ungefähr 30 km Höhe exponiert wurden, eine verhältnismäßig große Anzahl außerordentlich dichter und langer Bahnen; einige dieser Bahnen konnten durch mehrere parallel gelagerte Platten hindurch verfolgt werden. Das Auffallendste an diesen Bahnen ist die große Korndichte, die über lange Strecken hin konstant bleibt; die Bahn verdichtet und verbreitert sich dann und nimmt kurz vor Ende der Reichweite wieder ab. Die Verbreiterung der Bahn ist durch eine große Anzahl kleiner Seitenzweige bedingt, die δ -Partikeln zugeschrieben werden müssen.

Die von der Hauptbahn abzweigenden δ -Partikeln treten besonders deutlich hervor, wenn mit Emulsionen von größerer Empfindlichkeit gearbeitet wird.

Die große Reichweite und geringe Änderung der Korndichte beim Durchgang durch die Emulsion, die große Anzahl von Partikeln und schließlich die Dichteabnahme kurz vor dem Reichweitenende machen es sicher, daß diese Bahnen von überaus energiereichen Partikeln großer Masse und großer Ladung erzeugt werden, da die letztere gegen kleine Geschwindigkeiten zu durch Aufnahme von Atomelektronen vermindert wird.

Die genaue Berechnung der Masse und Ladung dieser Partikeln ist erschwert durch den Umstand, daß weder Energie-reichweite noch auch Energiekorndichtekurven für Partikeln mit Ladung größer als 2 bisher experimentell ermittelt wurden. Außerdem ist die Korndichte in dem größten Teil der Bahnen so groß, daß die Kornzählung unmöglich wird. Für Bahnen, die innerhalb der Emulsion enden, kann auf Grund theoretischer Überlegungen Masse, Ladung und Energie der Partikeln durch Messungen der Bahnlänge, Gradient der Korndichte und Zahl der δ -Partikeln abgeschätzt werden.

Mit diesen Methoden konnte festgestellt werden, daß tatsächlich Masse und Ladung der beobachteten Partikeln außerordentlich groß sind; die schwersten beobachteten Teilchen sind wahrscheinlich Atomkerne des Eisenatoms; außerdem wurden Bahnen beobachtet, die den Kernen von Natrium, Magnesium,

Silizium, Kalium und Kalzium zugeordnet werden können. Die Energie der beobachteten Teilchen ist außerordentlich groß, oftmals mehrere BeV.

Es ist noch nicht aufgeklärt, woher diese Teilchen stammen. Die hohe Energie und das Vorkommen der oben erwähnten Elemente in Sternen, Nebeln und im Interstellaren Zwischenraum lassen vermuten, daß wir es hier mit Primärteilchen der kosmischen Strahlung zu tun haben.

Erst weitere Untersuchungen über das Energiespektrum dieser Teilchen in verschiedenen Höhen- und Breitenlagen sowie über die Häufigkeitsverteilung der vorkommenden Massenwerte können Auskunft über die Herkunft und Entstehungsart dieser „schweren“ Teilchen geben.

Nicht nur im Gebiete der kosmischen Strahlung, sondern auch in Experimenten mit den mächtigen Zyklotrons und Betatrons können die hochempfindlichen Emulsionen wertvolle Dienste leisten.

Vor allem Streuungsversuche — Proton-Proton und Neutron-Proton —, die zur Erforschung der Kernkräfte so überaus wichtig sind, können jetzt mit der photographischen Methode durchgeführt werden, da Protonen bis zu den höchsten Energien ohne weiteres in diesen Emulsionen nachweisbar sind. Ferner können Streuungsversuche mit Mesonen großer Geschwindigkeit, Absorptionsmessungen, Untersuchungen über Atomzertrümmerung, Kernverdampfung, Kernspaltung — um nur einige der für die Kernforschung wichtigen Experimente zu nennen — ohne weiteres mit der photographischen Methode durchgeführt werden.

Andererseits wird die künstliche Erzeugung von Partikeln bekannter Masse, Ladung und Energie die genaue Kalibrierung der Emulsionen ermöglichen und damit die Genauigkeit der photographischen Methode günstig beeinflussen.

Es wurden bereits früher die verschiedenen Methoden erwähnt, die in der photographischen Methode angewandt werden, um aus den beobachteten Bahnen die Natur der sie erzeugenden Partikeln zu identifizieren.

Es sollen hier nur kurz alle diese Methoden zusammengestellt werden. Die Grundlagen dieser Methoden sind die *Bethe-Bloch-Gleichung*, wonach für Partikeln gleicher Geschwindigkeit die Reichweite in erster Annäherung proportional der Masse und verkehrt proportional dem Quadrate der Ladung ist, ferner die Gesetze über multiple Streuung geladener Teilchen beim Durchgang durch Materie, und schließlich, im Zusammenhang mit den früher erwähnten „schweren“ Teilchen, die von *Mott* aufgestellte Gleichung über den Zusammenhang zwischen der Ladung und Energie einer Partikel und der von dieser Partikel in einem Absorber von gegebener Zusammensetzung erzeugten δ -Teilchen. In erster Annäherung ist die Zahl der

δ -Teilchen proportional dem Quadrate der Ladung der Partikel und verkehrt proportional dem Geschwindigkeitsquadrate.

Experimentell wurde die Energiereichweite-Beziehung in Ilford-Emulsionen für Protonen bis zu etwa 15 MeV von den Physikern der Bristolgruppe bestimmt und durch die Gleichung

$$E = 0,262 M^{0,425} R^{0,575}$$

beschrieben.

Die Zahlenwerte, die sich aus dieser Gleichung ergeben, stehen in befriedigender Übereinstimmung mit theoretischen Werten, die errechnet werden können, wenn die Zusammensetzung der photographischen Emulsion bekannt ist.

Für die Relation zwischen Kornzahl und Reichweite in Punktfolgen wurde für einfach geladene Teilchen ebenfalls von der Bristolgruppe eine empirische Gleichung aufgestellt:

$$N = K \cdot m^{1-n} R^n.$$

Diese Gleichung ist nur innerhalb eines gewissen Energieintervalls und nur angenähert gültig, da der Exponent n in geringem Maße von der Teilchenmasse abhängt.

Die Korndichte $\frac{dN}{dR}$ ist eine Funktion des Energieverlustes, den die Partikel beim Durchgang durch die Emulsion erleidet. Daher muß an Stellen gleicher Korndichte in Bahnen von Teilchen verschiedener Masse der Energieverlust der gleiche sein. Da anderseits Partikeln von x -facher Protonenmasse näherungsweise x -mal so große Reichweite haben wie ein Proton, so ist das Verhältnis der Reichweiten, bei denen gleiche Korndichte auftritt, ungefähr gleich dem Verhältnis der Massen dieser Teilchen.

Die Abhängigkeit der Korndichte von der Ladung einer Partikel wurde bisher noch nicht experimentell ermittelt, jedoch kann man aus Korndichtemessungen von Alpha-Bahnen in Ilford-Emulsionen ersehen, daß — wenigstens in dem beobachteten Energieintervall — die Korndichte nicht wie der Energieverlust proportional mit dem Quadrate der Ladung anwächst. Das ist auch schon deshalb nicht möglich, weil namentlich im Bereich hoher Ionisierungsdichten nicht genügend Silberatome zur Verfügung stehen.

Es ist vorgeschlagen worden, die Korndichte in Punktfolgen proportional der Wahrscheinlichkeit für die Entwickelbarkeit eines Kornes zu setzen, welch letzteres proportional zu $f\left(\frac{dE}{dR}\right)$ einer Funktion des Energieverlustes pro Wegeinheit ist.

Darnach ist die Korndichte durch die Gleichung

$$\frac{dN}{dR} = a \left(1 - e^{-bf\left(\frac{dE}{dR}\right)} \right)$$

gegeben, in der a und b Konstanten sind, die von der Emulsionsart und von Entwicklungsbedingungen abhängen; die Korndichte kann daher den Wert a pro Weeinheit niemals überschreiten. Für Ilford C₂-Emulsionen wird gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten innerhalb eines weiten Bereiches erreicht, wenn $f \left(\frac{dE}{dR} \right) = \left(\frac{dE}{dR} \right)^{1/2}$ gesetzt wird. Eine solche Annahme ist nahelegend in Analogie zu Ionisierungsvorgängen im Gasraum oder mit Elektrolyten mittleren Verdünnungsgrades. Aber gerade so wie in diesen Medien verliert das Quadratwurzelgesetz seine Gültigkeit, wenn der Ionisierungsgrad sehr hohe oder sehr geringe Werte annimmt. Der Exponent von $\frac{dE}{dR}$ hängt auch von der Art der Emulsion ab; er ist größer als $1/2$ für Protonen in sehr unempfindlichen und kleiner als $1/2$ in hochempfindlichen Emulsionen; in diesen letzteren kann hingegen die Korndichtenabnahme in Bahnen von β -Teilchen mit zunehmender Geschwindigkeit durch ein lineares Gesetz beschrieben werden.

Wie schon früher erwähnt, sind die statistischen Schwankungen der Korndichten so groß, daß aus einer isolierten Punktfolge durch Kornzählung allein kein zwingender Schluß auf die Natur der Partikel gezogen werden kann.

Um so mehr ist es nötig, ein großes statistisches Material über den Zusammenhang zwischen Partikel, Masse, Ladung, Geschwindigkeit und Korndichte zu sammeln.

Mikroskopische Kornzählungen bedeuten nicht nur eine übergroße Anstrengung für das Auge, sondern sind auch subjektiven Schwankungen unterworfen.

Diesem Umstand wird aber binnen kurzem durch geeignete neue Meßmethoden abgeholfen werden. In Kanada (*P. Demers*) wurde bereits ein Apparat gebaut, mit welchem die Dichte der Punktfolgen photometrisch ausgemessen wird. In der Columbia-Universität ist ein Apparat im Bau, mit welchem der Mikroskopisch durch Motoren bewegt und durch geeignete Steuerung die zu beobachtende Punktfolge durch das Gesichtsfeld gelenkt wird. Die Koordinaten dieser Punktfolge werden kontinuierlich registriert; mit Hilfe eines Spaltprismas wird das beobachtete Bild durch eine schmale Blende auf eine Photomultiplier-Zelle geworfen, die die Bromsilberkörner zählt. Dadurch wird es möglich werden, eine große Anzahl objektiver Korndichte-Reichweite-Kurven für alle künstlich erzeugbaren Partikeln in verschiedenen Emulsionsarten zu erhalten; aus diesen Kurven kann dann ohne weiteres der zweite Differentialquotient $\frac{d^2 N}{dR^2}$ abgelesen werden, der für die Beurteilung des Charakters einer Partikel von besonderer Bedeutung ist und die Differen-

zierung von Partikeln verschiedener Ladung oder von Bahnen verschiedenen Alters (Fadingeffekt) erleichtern wird.

Ein anderer Vorteil dieses Apparates ist die Möglichkeit, gleichzeitig die Krümmung der Partikelbahn zu bestimmen, die ein Maß für die Streuung ist und somit ein weiteres Kriterium für die Masse der beobachteten Partikel. Schließlich wird es möglich sein, durch Änderung der Spaltweite des auf die Photozelle projizierten Bildes absolute Messungen über die Zahl der δ -Partikeln, welche die Bahnen der schweren Partikeln begleiten, zu erhalten.

Die photographische Methode hat gegenüber der Nebelkammer den Nachteil, daß es noch nicht möglich ist, magnetische Messungen an den beobachteten Teilchen durchzuführen. Aber die Fortschritte in der Technik des Baues von Magneten mit außerordentlich großen Feldstärken lassen es möglich erscheinen, auch in photographischen Platten die Krümmung der Teilchenbahnen, wenn auch nicht direkt in der Emulsion, so doch auf ihrem Wege zwischen nahe aneinander liegenden Emulsionen, zu messen. Der aus der magnetischen Ablenkung errechnete Wert $\frac{mv}{e}$ wird weitgehend zur Definition und damit zur Genauigkeit der Methode beitragen.

Es ist klar, daß die photographische Methode noch vielfach verbessert werden kann und muß, um allen Anforderungen einer verfeinerten Meßtechnik gerecht zu werden. Aber auch dann wird noch immer das Lesen des photographischen Bildes eines geschulten und kritischen Physikers bedürfen, so wie auch ein medizinisches Röntgenbild nur von einem guten Diagnostiker richtig gewertet werden kann.

Über einen auffallenden Unterschied in der Aktivierbarkeit von Kalium- und Natrium-Halogenidphosphoren^{*)}.

Von

Peter Pringsheim.

Argonne National Laboratory, Chicago, Illinois.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Mai 1949.)

In einem zusammenfassenden Vortrag über Alkali-Halogenidphosphore schaltete *R. Hilsch* eine kurze Bemerkung ein, daß mit geringen Mengen eines Thalliumsalzes versetzte wässrige Lösungen von Alkalihalogeniden durch kurzwelliges u. v. Licht zu einer kräftigen Fluoreszenz angeregt werden können [1]. Daraufhin ist diese Fluoreszenz von verschiedenen Autoren eingehend untersucht worden [2]. Unter anderem wurde dabei gezeigt, daß bei konstantem Tl-Gehalt die Fluoreszenz der Lösung mit wachsender Halogenid-Konzentration kontinuierlich wächst, und zwar in Lösungen von NaCl und CaCl₂ gleichmäßig bis zur Sättigung, während in KCl-Lösungen die Fluoreszenz schon lange vor Erreichung der Sättigung sehr viel weniger stark zunimmt; sobald — etwa infolge von Verdunstung — die Lösung auszukristallisieren beginnt, sinkt die Fluoreszenz der Flüssigkeit sehr schnell auf einen kaum noch meßbaren Wert, während anderseits die ausgeschiedenen Krystalle, selbst im feuchten Zustand, unter Erregung mit Hg 2537 eine sehr helle grünweiße Fluoreszenz und unter Erregung mit kurzwelligem Funkenlicht eine ebensolche Phosphoreszenz emittieren [3]. Gleichzeitig mit der Fluoreszenz verschwindet im Absorptionsspektrum der Lösung auch die von *Fromherz* und seinen Mitarbeitern beschriebene und (TlCl₃)⁻-Komplexen zugeschriebene Bande bei 2740 Å. Sind etwa 5% des in der Lösung vorhandenen Kaliumchlorids auskristallisiert, so sind ca. 99% des Thalliums in die Krystalle übergegangen. Eine Tl-haltige NaCl-Lösung zeigt kein analoges Verhalten. Wenn hier ein Teil des Salzes auskristallisiert, so verliert die Flüssigkeit nichts von ihrer ursprünglichen blauen

^{*)} Herrn Prof. Dr. *Karl Przibram* zum 70. Geburtstag gewidmet.

Fluoreszenz, und die ausgeschiedenen, nur wenig Tl-haltigen Krystalle besitzen eine relativ sehr geringe Lumineszenzfähigkeit.

Besonders hell leuchtende KCl (Tl)-Phosphore werden erhalten, wenn man eine siedende, in KCl und TlCl gesättigte wässrige Lösung erkalten läßt, sobald eine geringe Menge auskrystallisiert ist, die Flüssigkeit abgießt und das Salz auf Filterpapier an der Luft trocknet. Dieses Verfahren kann im Verlauf der Abkühlung mehrmals wiederholt werden. Die ersten so gewonnenen Krystalle leuchten hell weiß, die folgenden mehr grünlich, blau, violett, und die späteren leuchten nicht merklich¹⁾.

Phosphore von denselben Eigenschaften lassen sich durch bloßes Verreiben von feinkrystallinem KCl, KBr oder KJ mit einem einwertigen Tl-Salz in einem Mörtel gewinnen. Das Verreiben kann im Tageslicht, im Dunkeln oder unter u. v. Licht geschehen, ohne daß dadurch das Resultat beeinflußt wird; am eindrucksvollsten ist das Phänomen jedoch, wenn während des Vorganges das Pulver mit u. v. Licht bestrahlt wird. Fast momentan, wenn das Pistill das Salzgemisch berührt, erscheinen auf dem dunklen Grund hell leuchtende Punkte, und in kurzer Zeit leuchtet die ganze Fläche hell. Je mehr Thallium in dem Gemisch vorhanden ist, desto mehr hell weiß ist das Leuchten, während in thalliumarmen Gemischen auch hier die Fluoreszenz schwach und von blauvioletter Farbe bleibt [5].

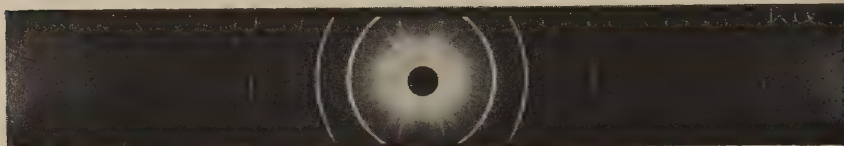
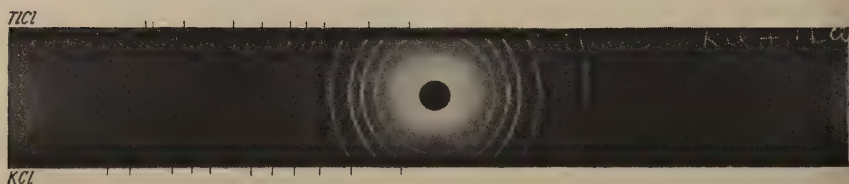
Die Herstellung dieser Phosphore gelingt mit zimmerluft-trockenem Salz, und selbst wenn dies sowie Mörtel und Pistill vor dem Versuch mehrere Stunden in einem Trockenofen auf 175° C erhitzt worden sind²⁾. Gleichwohl ist zu vermuten, daß die bei den Versuchen nie ausgeschlossene Luftfeuchtigkeit eine Rolle bei der Reaktion spielt; denn das Leuchten wird nicht nur viel schneller, sondern auch mit viel größerer Intensität erzielt, wenn das Pistill leicht mit destilliertem Wasser angefeuchtet wird. Es genügt dazu so wenig Feuchtigkeit, daß nach dem Verreiben das Pulver vollkommen trocken zu sein scheint.

Wiederholt man dieselben Versuche mit KBr oder KJ an Stelle des KCl, so ist der einzige Unterschied, daß die Emissionsbanden nach größeren Wellenlängen verschoben sind; überdies nimmt im Falle des Jodids bei nicht zu geringem Thallium-

¹⁾ Über die Emissionsbanden, deren Abhängigkeit von der Tl-Konzentration und der erregenden Wellenlänge und das Nachleuchten der Phosphore vgl. die unter [3] und [5] im Literaturnachweis angeführten Arbeiten.

²⁾ Wenn schon vor dieser Erhitzung einige Körner TlCl auf das KCl-Pulver gebracht worden waren, so ist die Umgebung derselben nach Erkalten unter der u. v. Lichtquelle bereits hell fluoreszent. *Schleede* hat ein ähnliches Verhalten von KCl in Berührung mit einwertigen Antimonhalogeniden beschrieben [5]. Diese Salze sind jedoch derart hygroskopisch, daß sie nach kurzem Stehen an mäßig feuchter Zimmerluft zerfließen, so daß es sich hier wohl sicher um vorübergehenden Übergang in wässrige Lösung und Wiederauskrystallisieren handelt [6].

gehalt das ganze Pulver eine gelbliche Farbe an, die eindeutig für die Bildung von freiem TlJ spricht. Die Tatsache, daß, was immer die Natur des zugesetzten Thalliumsalzes ist ($TlCl$, $TlNO_3$ oder Tl_2SO_4), dieses in das Salz des Grundmaterials übergeführt wird, ist durch Röntgenaufnahmen erwiesen worden: wenn vor dem Verreiben das Gemisch neben den starken Linien etwa des KCl wesentlich schwächere, von $TlNO_3$ herrührende aufwies, sind nach dem Verreiben die letzteren verschwunden und durch schwache $TlCl$ -Linien ersetzt worden (Abb. 1).

Abb. 1 a. KCl rein.Abb. 1 b. KCl mit $Tl(NO_3)$ verrieben.

Verwendet man dagegen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen $NaCl$ an Stelle von KCl , so tritt unter Bestrahlung mit $Hg\ 2537$ keine Spur von Fluoreszenz auf. Sobald man dem Pulver einige Körner KCl zusetzt, erscheinen bei weiterem Verreiben einzelne helle Punkte in dem Gemisch. Dabei zeigen Röntgendiagramme des mit $TlNO_3$ versetzten $NaCl$ -Pulvers auch neben den $NaCl$ -Linien nur $TlCl$ -Linien, d. h. die chemische Umsetzung von $TlNO_3$ in $TlCl$ hat auch hier stattgefunden, aber sie hat nicht zur Aktivierung des $NaCl$ als Phosphor geführt.

Wenn man das auf die oben geschilderte Weise hergestellte KCl (Tl)-Pulver mit bloßem Auge unter der erregenden Bestrahlung betrachtet, so scheint es ganz gleichförmig zu leuchten. Unter einem Mikroskop von mäßigem Auflösungsvermögen erkennt man aber, daß nur ein Teil der Krystalsplitter fluoresziert, und auch diese nur an einzelnen Stellen ihrer Oberfläche. Besonders deutlich tritt das zutage, wenn man das Pulver einer kurzen Bestrahlung mit schnellen Elektronen aussetzt; dabei nimmt es die für F -Zentren von KCl charakteristische purpurne Farbe an, ohne seine Leuchtfähigkeit zu verlieren. Es gelingt

aber nicht, durch Lichtabsorption in den neuen F-Banden die Tl-Fluoreszenz zu erregen — dazu ist nach wie vor kurzwelliges u. v. Licht erforderlich. Wohl aber werden die leuchtfähigen Partien des Pulvers durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht sehr schnell entfärbt, viel schneller als die nicht leuchtenden Krystallite, und nun erscheinen dieselben Stellen, die unter u. v. Bestrahlung hell fluoreszieren, im auffallenden sichtbaren Licht als weißer pulveriger Niederschlag auf violetten Kernen.

Das ungleichartige Verhalten der Kalium- und Natrium-Halogenide in ihrer Aktivierbarkeit durch Thallium läßt sich sehr deutlich durch die beiden folgenden einfachen Versuche demonstrieren. Wenn einige Krystalle aus mit KCl, bzw. NaCl und TlCl gesättigten Lösungen auskrystallisiert sind und noch feucht auf Filterpapier gebracht werden, so leuchten unter der u. v. Lichtquelle die KCl-Krystalle hell auf, während der sie umgebende feuchte Fleck ganz dunkel bleibt; die NaCl-Krystalle dagegen erscheinen dunkel auf einem hellblau lumineszierenden Kreis, und dessen Leuchtfähigkeit bleibt erhalten, wenn die Lösung auf dem Filterpapier vollkommen eingetrocknet ist. Augenscheinlich sind die in der Lösung gebildeten Komplexe in diesem Fall auch als Adsorbate noch photolumineszent.

Taucht man in die frisch bereiteten Lösungen je einen Streifen Filterpapier ein, so daß durch Kapillarwirkung die Lösung in den Streifen hochsteigt, so ist wieder das sehr helle Leuchten des Kaliumpräparates, sobald die Filterstreifen zu trocknen beginnen, auf einzelne Stellen, besonders an den Rändern des anfänglich benetzten Filterteiles, beschränkt, während der mit NaCl-Lösung getränkte Streifen, soweit er benetzt war, gleichmäßig blau fluoresziert, mit einzelnen dunkleren Stellen dort, wo festes Salz ausgeschieden wurde. In einzelnen Fällen erschienen nach völligem Eintrocknen der NaCl-Lösung deutlich rot fluoreszierende Punkte auf dem blauen Grunde; die zunächst unerklärliche Beobachtung fand ihre Deutung durch eine inzwischen veröffentlichte Arbeit von *Murata* und *Smith* [7].

Diese Autoren haben gezeigt, daß aus gesättigter NaCl-Lösung, die Spuren von PbCl_2 und eines Mangansalzes enthält, bei langsamem Eindampfen sich Krystalle bilden, die unter Hg 2537-Erregung rot fluoreszieren. In diesen Phosphoren ist das Mangan der Träger der Emission; um photolumineszent zu sein, müssen sie aber auch Blei-Ionen enthalten, die die nötigen Absorptionszentren liefern, wie sie aus den Messungen der Göttinger Schule in NaCl (Pb)-Phosphoren wohlbekannt sind [8]. Weder das reine NaCl noch das spurenweise darin enthaltene Mangan hat in dem Bereich zwischen 2000 und 3000 Å selektive Absorptionsbanden, die zur Fluoreszenzerregung dienen könnten. Wie auch bereits *Murata* und *Smith* bemerkt haben, enthält sogenanntes reines NaCl („Reagent Grade“) häufig

genug Mangan und Blei, um wenigstens den ersten aus einer NaCl-Lösung ausfallenden Krystallen eine merkliche rote Fluoreszenz mitzuteilen. In den oben beschriebenen Versuchen mit thalliumhaltigen NaCl-Lösungen war von zwei verschiedenen Firmen bezogenes Material (im folgenden mit I und II bezeichnet) verwandt worden, und obwohl die Etiketten auf den beiden Behältern den gleichen Reinheitsgrad, insbesondere in bezug auf den Gehalt an Schwermetallen, garantierten, war I augenscheinlich in höherem Grade mit Mn und vor allem mit Pb verunreinigt als II. Dies zeigte sich besonders deutlich, nachdem die Lösungen von I und II mit zusätzlichem Mangansalz (ca. 8 mg Mn auf 100 ccm Lösung) versetzt worden waren.

Es ist nicht leicht, selbst bei langsamer, durch Tage fortgesetzter Verdunstung bei Zimmertemperatur, größere Krystalle zu züchten, die sich zur Ausmessung von Absorptionsspektren eignen. Dagegen gelingt es ohne Mühe, auf diese Weise aus kleinen Krystallen zusammengesetzte, feste und lochfreie Platten zu erhalten, die sich nach Abgießen der Lauge leicht vom Boden des Becherglases abheben lassen. Wenn man auch solche Platten nicht zur Bestimmung von Absorptionskoeffizienten verwenden kann, da unbekannte Intensitäten des einfallenden Lichtes durch Streuung und Reflexion verlorengehen, so kann man doch sehr wohl mit ihrer Hilfe den spektralen Verlauf der Absorptionskurven untersuchen. Die aus der Lösung von I mit Mn-Zusatz gewonnene Platte, die im u. v. Licht ziemlich hellrot fluoreszierte, zeigte in ihrem Absorptionsspektrum sehr deutlich die Bande bei 2740 Å, die für den NaCl(Pb)-Phosphor charakteristisch ist (Abb. 2, Kurve *a*); dieses Resultat ließ sich nach Belieben reproduzieren, und immer erschien auf der kurzwelligen Seite der Bande ein sekundäres Maximum, das in der von *Hilsch* mitgeteilten Absorptionskurve fehlt und vielleicht der gleichzeitigen Anwesenheit von Mn in den Krystallen zugeschrieben werden kann*). Eine auf dieselbe Weise aus der Lösung II gewonnene Platte mit Mn-Zusatz zeigte nur äußerst schwache rote Fluoreszenz und kaum eine Andeutung

*) *Anmerkung bei der Korrektur:* Das sekundäre Maximum fällt genau zusammen mit der stärksten schmalen Absorptionsbande im mittleren u. v. einer konzentrierten wässrigen MnCl_2 -Lösung oder von Lösungen anderer Mangansalze in konzentrierter Alkalichlorid-Lösung. Diese Bande bei 3600 Å ist gegen die entsprechende Bande in wässrigen Lösungen anderer Mangansalze oder auch stark verdünnter MnCl_2 -Lösungen um ca. 400 Å in der Richtung größerer Wellenlängen verschoben (von ca. 2560 nach 2600 Å). Ähnliche Verschiebungen, sowohl in der spektralen Lage als in den relativen Intensitäten, sind auch für die anderen Absorptionsbanden der Halogenion-reichen gegenüber denen der Halogenion-armen Lösungen des Mangani-Ions zu beobachten. So ist z. B. eine Bande bei 4000 Å im Spektrum der verdünnten MnCl_2 -Lösung oder einer MnSO_4 -Lösung um etwa 20% stärker als die oben genannte Bande bei 3560 Å, während in der konzentrierteren

der Bleibande in ihrem Absorptionsspektrum. Wurden der Lösung II einige mg eines Bleisalzes auf 25 ccm Lösung, aber kein Mn zugesetzt, so blieb die Fluoreszenz weiter ganz schwach, aber die Absorptionsbande des Pb trat mit großer Intensität hervor. Wenn schließlich Krystalle aus einer Lösung gewonnen wurden, der sowohl Mn als Pb zugesetzt worden war, so zeigten sie bei kräftiger Entwicklung der Pb-Absorptionsbande hellrote Fluoreszenz (Abb. 2, Kurve *b*); nach Ausrystallisieren

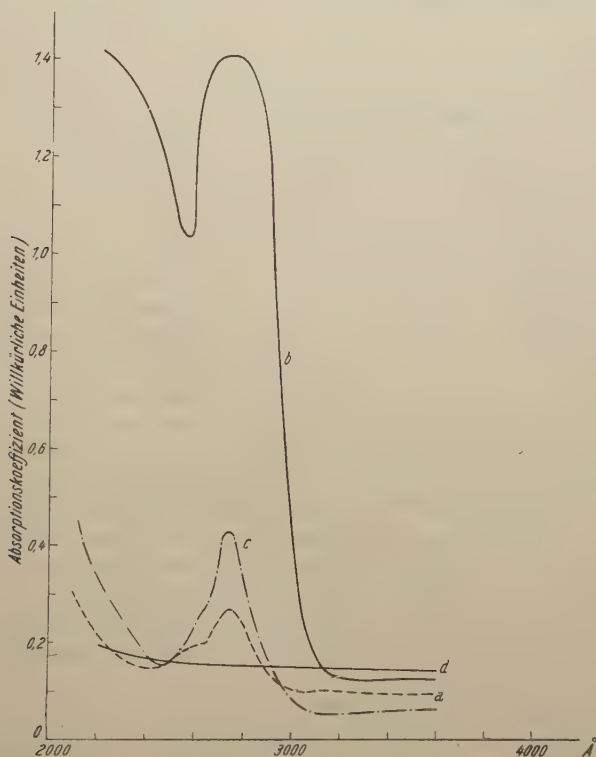


Abb. 2. Absorptionsbande von NaCl-Platten, auskrystallisiert aus mit $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ versetzten wässrigen Lösungen: *a* Angeblich bleifreie Lösung; mäßig hell rot fluoreszierend. *b* Erste aus PbCl_2 -haltiger Lösung krystallisierte Platte; hell rot fluoreszierend. *c* Zweite aus der gleichen Lösung krystallisierte Platte; mäßig hell rot fluoreszierend. *d* Dritte aus der gleichen Lösung krystallisierte Platte; kaum merklich fluoreszierend.

MnCl_2 -Lösung die entsprechende Bande bei 4600 \AA liegt und um etwa 30% schwächer ist als die Bande bei 3600 \AA . Dieser Befund spricht dafür, daß auch schon in den wässrigen Lösungen eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen den Mn^{++} - und den Cl^- -Ionen einsetzt, die möglicherweise einer beginnenden Komplexbildung entspricht. Aus stark mit MnCl_2 versetzten NaCl-Lösungen gelang es, deutlich rosa gefärbte und stark rot fluoreszierende Platten zu züchten, deren sehr bandenreiches Absorptionsspektrum in allen Einzelheiten mit dem der konzentrierten wässrigen MnCl_2 -Lösung übereinstimmt.

einer ersten „Platte“ war in einer folgenden sowohl die Fluoreszenz als die Absorptionsbande beträchtlich schwächer, und in einer dritten, aus derselben Lösung gezüchteten Platte waren beide völlig verschwunden. Es mag betont werden, daß wegen der ungleichmäßigen Dicke der Platten und der ungleichen Streuverluste die absoluten Höhen der Absorptionsbanden in Abb. 2 zwar wenig Bedeutung haben, die größenordnungsmäßigen Unterschiede zwischen den drei Kurven der Abb. 2 aber doch sicher bestehen.

Während nach *Schulman* und seinen Mitarbeitern in manganaktiviertem CaCO_3 , das gleichfalls durch ein Schwermetall sensibilisiert werden muß, um durch u. v. Licht zur Lumineszenz angeregt werden zu können [9], neben Blei auch Thallium zu diesem Zweck dienen kann, ist in $\text{NaCl}(\text{Mn})$ ein Zusatz von Thallium zur Lösung ganz wirkungslos; d. h. auch in diesem Fall wird Thallium nicht oder doch nicht in der „richtigen“ Weise in aus wässriger Lösung auskrystallisierenden NaCl -Krystallen eingebaut.

Die eben beschriebenen Versuche wurden auch mit Lösungen durchgeführt, die mit KCl gesättigt waren. Die aus Pb -haltigen Lösungen gewonnenen Krystalle zeigten die Pb -Absorptionsbande mit großer Intensität, aber auch nach reichlichem Zusatz eines Mangansalzes zur Lösung gelang es nie, rot fluoreszierende Krystalle zu gewinnen. Dies scheint einer mir nur im Auszug zugänglichen Arbeit von *Kato* [10] zu widersprechen, in der manganaktivierte KCl -Phosphore erwähnt werden. Es ist aber zu vermuten, daß diese Phosphore aus der mit einem Mn -Salz versetzten Schmelze von KCl erhalten wurden, und es ist ja bekannt, daß auf diese Weise auch thalliumaktivierte NaCl -Phosphore präpariert werden können. Die Bedingungen bei dieser Präparationsmethode für den Einbau von Fremd-Ionen sind offenbar wesentlich andere als beim Auskrystallisieren aus wässriger Lösung.

Die nie sehr kräftige Fluoreszenz, die in PbCl_2 -haltigen konzentrierten Lösungen von KCl und NaCl durch Einstrahlung von Hg 2537 Å erregt wird, wird durch Zusatz der geringen Mengen eines Mn -Salzes, die zur Gewinnung der rot fluoreszierenden $\text{NaCl}(\text{Mn})$ -Phosphore nötig sind, nicht merklich beeinträchtigt. Insbesondere ist in solchen NaCl -Lösungen keine Spur einer roten Mn -Fluoreszenz zu beobachten. Es bilden sich also nicht etwa schon in der Lösung rot fluoreszierende $(\text{Pb}, \text{Mn})\text{-Cl}$ -Komplexe, während andererseits die in den Pb-Cl -Komplexen absorbierte Energie nicht auf die Mn -Ionen in der wässrigen Lösung übertragen werden kann.

Ob in den fluoreszierenden NaCl -Krystallen solche (Pb, Mn) -Komplexe, deren Vorhandensein allenfalls durch die früher erwähnte sekundäre Absorptionsbande angedeutet sein mag,

sowohl Träger der erregenden Absorption als Träger der Fluoreszenzemission sind oder die in den Pb-Komplexen absorbierte Energie durch einen komplizierteren Mechanismus auf die Mn-Ionen übertragen wird, ist auf Grund des experimentellen Materials nicht zu entscheiden. Doch ist die Existenz eines solchen Übertragungsmechanismus, der wohl nur auf Exiton- oder Elektronenwanderung beruhen könnte, aus theoretischen Gründen schwerlich zu erwarten. Exitonwanderung scheint ausgeschlossen, weil die zur Erregung dienende Absorptionsbande des Pb-Komplexes bei 2740 \AA keiner für das Grundgitter charakteristischen Frequenz entspricht. Andererseits ist die völlige Abtrennung eines Elektrons von seinem Zentrum durch Absorption von Licht der Wellenlänge 2537 \AA an sich schon sehr unwahrscheinlich, und überdies würde man in diesem Fall Hängenbleiben der Elektronen in irgendwelchen Fehlstellen und somit Phosphoreszenz erwarten. Tatsächlich ist an den mit Mn und Pb aktivierten NaCl-Krystallen im *Becquerel*-Phosphoroskop ein Nachleuchten mit einer Abklingungsdauer von der Größenordnung 10^{-3} sec zu beobachten, die mit der normalen Abklingung vieler anderer manganhaltiger leuchtfähiger Krystalle übereinstimmt und vermutlich der natürlichen Lebensdauer angeregter metastabiler Zustände des Mn^{++} -Ions entspricht. Eine eigentliche Phosphoreszenz konnte dagegen auch bei Bestrahlung mit kurzzeitigem Funkenlicht in diesen Krystallen nicht erregt werden.

Zusammenfassend sei noch einmal betont, daß beim Auskrystallisieren aus wässriger Lösung Thallium sehr leicht in Kaliumhalogenide und Mn in Natriumhalogenide eingebaut werden kann. Fügt man hierzu noch die Angabe von *Schleede*, derzufolge man dreiwertiges Antimon außerordentlich leicht in KCl, dagegen gar nicht in NaCl einbauen kann, so erkennt man, daß ein solches unterschiedliches Verhalten nicht einfach durch Gleichheit oder Ungleichheit der Ionenradien erklärt werden kann. Die Radien von Tl^+ und Mn^{++} (1,44 und 0,80) stehen allerdings denen von K^+ (1,33), bzw. Na^+ (0,95) relativ nahe, und der von Pb^{++} (1,21) steht einigermaßen zwischen dem der beiden Alkalimetalle. Auch daß CsBr (mit dem Cs^+ -Radius 1,69) beim Verreiben mit TiNO_3 ein relativ schwach leuchtendes Präparat und beim Auskrystallisieren aus Tl-haltiger Lösung ziemlich kräftig fluoreszierende Krystalle ergibt, während die aus einer Blei und Mangan enthaltenden Lösung gewonnenen CsBr-Krystalle nicht fluoreszieren, paßt allenfalls noch in diesen Rahmen. Aber der Radius von Sb^{+++} (0,90) steht dem des Na^+ viel näher als dem des K^+ , und gleichwohl ergibt, mit Antimon aktiviert, nur KCl und nicht NaCl leuchtfähige Präparate. Ersetzt man, was freilich recht wenig plausibel erscheint, nach *Tiedes* Vorgang in diesen Überlegungen die Ionenradien durch

die Atomradien, so sind die Ergebnisse noch weniger befriedigend. Es müssen hier also noch andere unbekannte Ursachen mit im Spiele sein.

Literatur.

- [1] *R. Hilsch*, Proc. Phys. Soc., 90 extrapart, 40 (1937).
- [2] a) *Peter Pringsheim* u. *H. Vogels*, Physica 7, 225 (1940).
 b) *B. E. Gordon* u. *A. Schischlowski*, Phys. chim. Acta U. S. S. R. 13, 247 (1940).
 c) *B. E. Gordon*, J. Phys. Chem. U. S. S. R. 15, 448 (1941).
 d) *A. Schischlowski*, Bull. Acad. Sci. U. S. S. R. 9, 351 (1942).
- [3] *Peter Pringsheim*, Rev. Mod. Phys. 14, 132 (1942).
- [4] *H. Fromherz* u. *W. Menschick*, Z. physikal. Ch. (B) 3, 1 (1929).
- [5] *E. H. Hutten* u. *Peter Pringsheim*, J. chem. Physics 16, 241 (1948).
- [6] *A. Schleede*, Leuchten und Struktur fester Stoffe, München 1943, S. 50.
- [7] *K. J. Murata* u. *R. L. Smith*, Amer. Mineralogist 31, 527 (1946). —
 Ferner *K. Przibram*, Wien. Ber. IIa 134, 234 (1925), und *E. Jahoda*, Wien. Ber. IIa 135, 675 (1926).
- [8] *R. Hilsch*, Z. Physik 44, 86 (1927).
- [9] *J. H. Schulman*, *L. W. Evens*, *R. J. Ginther* u. *K. J. Murata*, J. Appl. Phys. 18, 732 (1947).
- [10] *M. Kato*, Sci. Pap. Phys. chem. Res. Tokyo 41, 113 (1943).

Die Veränderlichkeit der optischen Eigenschaften und die Glasstruktur*).

Von

Norbert J. Kreidl.

Chemisches Forschungslaboratorium der Bausch & Lomb Optical Company,
Rochester, N. Y.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Juni 1949.)

1. Gültigkeitsgrenzen der Netztheorie.

Die Netztheorie der Glasstruktur, nach welcher in Oxydgläsern ein dreidimensionales Netzwerk „glasbildender“ Oxydpolyeder durch andere Oxyde „modifiziert“ wird, ist eine ideale Vereinfachung. Für ein einfaches Kalisilikatglas ist sie völlig gültig. Die „modifizierenden“ Kaliumionen können sich sogar bei Anlegung eines elektrischen Feldes und in Anwesenheit eines Kaliumionennachschubes in dem festen Raumnetz der Kieselpolyeder herumtreiben. Selbst in den in der nichtoptischen Praxis vorwiegend verwandten Alkalikalkgläsern ist diese Vereinfachung in einem großen Anwendungsbereich nützlich. Schwachsaure Lösungen tauschen Wasserstoffionen gegen ihre Alkaliionen aus.

In der großen Mannigfaltigkeit der optischen und der größeren aller möglichen experimentellen Oxydgläser genügt diese Annäherung nur selten mehr. Außerdem drückt sich in polynären Systemen die Wechselwirkung der Bestandteile so sehr aus, daß die formale Annahme streng klassifizierter Bestandteile und additiver Beziehungen ihre Grenzen finden muß.

Wenn man der „glasbildenden“ Phosphorsäure Kalzium, ja sogar Natrium, zufügt, wird die Glasstruktur nicht geschwächt, sondern gestärkt. Aluminiumoxyd ist kein Glasbildner, viel weniger das Oxyd des zweiwertigen Berylliums. Beide Oxyde stärken aber die Glasstruktur der Alkalisilikate.

*) Herrn Prof. Dr. *Karl Przibram* zum 70. Geburtstag gewidmet. — Die Veröffentlichung in der Festschrift, die den Lehrer des Verfassers ehrt, setzt Leser am Kontinent voraus, für die im Rahmen der beschränkten Stoffauswahl Hinweise auf die neuere kontinentale Literatur nicht notwendig erschienen.

Während diese Wirkung im Falle des Aluminiums seit lange bekannt war, stellt ein derartiges Verhalten zwei- und einwertiger Ionen den größeren Widerspruch zur formalen Funktion „modifizierender“ Bestandteile dar. *K. H. Sun* und *A. Silverman* haben sich ein Verdienst um die Unterstreichung dieser Tatsachen erworben und solchen Oxyden, obwohl sie nicht glasbildend festigende und glasfördernde Einflüsse ausüben, eine formale Zwischenstellung („intermediates“) eingeräumt¹⁾.

Es muß aber erkannt werden, daß diese Zwischenstellung nicht nur eine Eigenschaft derjenigen Oxyde sein kann, die sie meistens einnehmen. Es ist vielmehr ein stetiger Übergang in der Beteiligung der Elementarbestandteile an der Struktur der Oxydgläser vorhanden, der nicht nur von ihrer Art, sondern auch von der Art und relativen Anzahl der anderen Bestandteile, von den Zustandsgrößen und, in gewissen Temperaturbereichen, von der Zeit abhängt.

So kennzeichnen etwa geringe Konzentration, hohe Temperatur oder der Anfangszeitpunkt eines wiedererwärmten abgeschreckten Glases das Lithium als ein „modifizierendes“ strukturbrechendes Element, während hohe Konzentrationen, niedrige Temperaturen und Endzeitpunkte der Feinkühlung die relativ hohe Feldstärke des einwertigen, aber kleinen Li^+ in der Bildung benachbarter Sauerstoffe so sehr zur Geltung bringen, daß die experimentellen Resultate eher an die Hinzufügung „glasbildender“ Kieselsäure erinnern.

Die formale Netztheorie fordert durchaus, daß bei Erreichung des Verhältnisses $4\text{O}:\text{Si}$ durch Hinzufügung modifizierender Oxyde Glasbildung unmöglich wird. So kann zum Beispiel Ca_2SiO_4 kein Glas bilden, da die Gruppe $(\text{SiO}_4)^{4-}$ eine völlige Unterbrechung des (SiO_4) -Tetraedernetzwerkes durch Kalzium nahe allen vier Sauerstoffecken darstellt. Im Versuche ist jedoch zumindest eine Ausnahme von großer Tragweite zu beobachten: die Glasbildung im System Bleioxyd—Kieselsäure, in welchem Pb_2SiO_4 glasig erhalten werden kann.

Im folgenden wird beschrieben, wie die Molekularrefraktion als ein Maß der Bindungsverhältnisse im Glas bewertet wurde, und der Übergang der Rolle verschiedener Bestandteile im Glase beleuchtet. Die Rolle des Bleis und auch des Thalliums und Wismuts mit ihren hohen Molekularrefraktionen wird auf den bestimmenden Einfluß der besonderen Elektronenstruktur ihrer im Glase vorhandenen Ionen relativ geringerer positiver Wertigkeit zurückgeführt. Die Asymmetrie der Elektronenanordnung in diesen Ionen in Sauerstoffnachbarschaft gibt

¹⁾ a) *K. H. Sun* u. *A. Silverman*, Glasbildende Natur der Oxyde mit besonderer Berücksichtigung von Tantal-, Titanium- und Berylliumoxyd, *J. Amer. Cer. Soc.* **25**, 97—100 (1942); b) *K. H. Sun*, Beryllium in Glas, *Glass Ind.* **24**, 155—156, 172 (1943).

ihnen eine spezielle Glasbildungsneigung; diese Asymmetrie ist am anderen Ende der Übergangsserie auch in den eigentlichen Glasbildnern, wie Siliziumdioxid, ein mitbestimmendes Merkmal. Die Molekularrefraktion, und damit die Elektronenordnung und die Bindungsart, wird in bestimmten Zuständen des Glases als zeitabhängig gefunden.

2. Die scheinbare Refraktion des Sauerstoffes.

K. Fajans und der Verfasser haben die scheinbare Molekularrefraktion des Sauerstoffes als ein Maß der Feldstärke ihm benachbarter Kationen untersucht²⁾. Die Methode beruht auf dem umfangreichen Werk *K. Fajans'* und seiner Mitarbeiter³⁾, das zahlreiche andere Substanzen umfaßt. Später hatte *E. Kordes*⁴⁾ schöne Erfolge mit der Bewertung der Refraktion im Glase erzielt. Er erkannte, daß dem Sauerstoff keineswegs ein additiver Zahlenwert zugeordnet werden könnte, mit dem er sich an der Glasrefraktion beteilige. Er trug diesem Umstande Rechnung, indem er zwei Sauerstofftypen im Glase unterschied: (1) Sauerstoff zwischen zwei Silizium, (2) Sauerstoff zwischen Silizium und einem modifizierenden Element. Indem er für (1) den Wert aus Quarz annahm, bestimmte er den Anteil (2). Die Röntgenanalyse der meisten Substanzen läßt jedoch keinen Zweifel, daß die Verteilung von Abständen und Bindungsverhältnissen in Silikaten viel zu mannigfaltig ist, um diese Zweiteilung für die hier besprochenen Probleme sinnvoll zu verwenden. Es wurde die Bewertung eines durchschnittlichen Anteils vorgezogen. Während für Einzelheiten auf die Arbeit mit *K. Fajans*²⁾ verwiesen wird, sei in der folgenden Tab. 1 die Methode kurz angedeutet, in welcher die konstant angenommenen Refraktionsinkremente der gasförmigen Kationen⁵⁾ von experimentellen Refraktionen der Verbindungen abgezogen wurden.

Tabelle 1. Beispiel der Auswertung der scheinbaren Refraktion (in C³/Mol) des Sauerstoffes in Magnesiummetasilikatglas (MgSiO₃).

(1) Die Dichte, bei 25°, ber. zu 4°	2,758
(2) $V = M/d$, Molarvolumen	36,40
(3) Brechungsindex*)	1,580

²⁾ *K. Fajans* u. *N. J. Kreidl*, Stabilität des Bleiglasses und Ionenpolarisation, J. Amer. Cer. Soc. 31 (4), 105—114 (1948).

³⁾ *Z. B. K. Fajans* u. *G. Joos*, Molekularrefraktionen der Ionen und Moleküle vom Standpunkt der Atomstruktur, Z. Physik 23, 1—46 (1924).

⁴⁾ *E. Kordes*, Phys.-chem. Untersuchungen der Feinstruktur des Glases, Z. anorg. Ch. 241, 1—38 (1939); Z. physikal. Ch. 1343, 119—152 (1939).

⁵⁾ *K. Fajans*, Refraktion und Dispersion der Gase, Z. physikal. Ch. (B) 24, 103—154 (1934).

*) Die Bewertung in anisotropen Materialien erfolgte nach den Formeln $n = \sqrt[3]{\alpha\beta\gamma}$ oder $\sqrt[3]{\omega^2\varepsilon}$, wenn α, β, γ oder ω, ε die Indices in zwei- und einachsigen anisotropen Materialien darstellen.

- (4) Molekularrefraktion *) $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \dots\dots\dots 12,11$
 (5) Refraktion des gasförmigen $Mg^{2+} \dots\dots\dots 0,26$
 (6) Refraktion des gasförmigen $Si^{4+} \dots\dots\dots 0,12$
 (7) Scheinbare Refraktion dreier $O^{2-} ((4) - (5) + (6)) \dots\dots 11,73$
 (8) Scheinbare Refraktion eines $O^{2-} ((7):3) \dots\dots\dots 3,91$

3. Einfluß der Edelgaskationen in Silikaten.

Die zahlenmäßigen Resultate, die in Tab. 2 wiedergegeben sind, können in Worten wie folgt zusammengefaßt werden:

Die scheinbare Refraktion des Sauerstoffes in Silikaten verschiedener Kationen ist nicht konstant, sondern sehr veränderlich. Sie ist fast durchwegs merklich größer im Glase als im Krystall gleicher Zusammensetzung. Sie nimmt zu in Silikaten, wenn man vom kleinen Beryllium zum großen Barium

Tabelle 2. Scheinbare Molekularrefraktion des Sauerstoffes in Silikaten verschiedener Kationen (nach *Fajans* u. *Kreidl*²⁾).

Kation	Metasilikate		Orthosilikate
	Krystall	Glas	Krystall
Be	—	—	3,35
Si	—	—	3,52**)
Al	—	—	3,75***)
Mg	3,73	3,91	3,83
Li	3,97	3,97	4,5***)
Ca	4,19	4,21	4,53
Na	—	4,45	4,5***)
Sr	4,29	4,60	4,67
Ba	4,46	—	4,97

fortschreitet. Deutet man dies als den Einfluß der Kationenfeldstärke auf die Verschiebung der Elektronen im Sauerstoff, so läßt sich eine Serie der Elemente aufstellen, in der äquivalente Mengen (z. B. $\frac{1}{2}Si$, Ca, $\frac{2}{3}Al$, 2K) verglichen werden (Tab. 3).

Tabelle 3. Reihenfolge der Kationen in abnehmender Feldstärke aus der Reihe zunehmender scheinbarer Refraktionen des Sauerstoffes in Orthosilikaten. Die Stellung einiger Kationen ist aus der Metasilikatreihe interpoliert worden.

Kationen	2 Be ²⁺	Si ⁴⁺	$\frac{4}{3} Al^{3+}$	2 Mg ²⁺	4 Li ⁺	2 Ca ²⁺	4 Na ⁺	2 Sr ²⁺	4 K ⁺	2 Ba ²⁺
Scheinbare Sauerstoffrefraktion .	3,35	3,6	3,75	3,83	—	4,53	—	4,67	—	4,97

*) Die *Lorentz-Lorenz-Formel* $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ wurde vorgezogen, weil sie, wenn andere Gesichtspunkte vorlagen, die beste Abstufung vergleichbarer Werte lieferte.

**) Aus $Si - SiO_4 = 2 SiO_2$.

**) Aus komplexen Silikaten.

In die Serie äquivalenter Mengen kann nun zwanglos auch Silizium eingereiht werden. Die Wirkung des Aluminiums ist fast gleich der des Siliziums, die des Berylliums ist sogar größer. Deis trägt zu der Zwischenstellung dieser Elemente in der klassischen Netztheorie bei. Da Silizium die scheinbare Refraktion des Sauerstoffes sehr vermindert und Barium an dem entgegengesetzten Ende der Serie steht, ist in Bariumsilikaten zu erwarten, daß abnehmender Kieselgehalt, das heißt zunehmendes O:Si-Verhältnis in der Reihe SiO_2 -Bariumorthosilikat (Ba_2SiO_4), die durchschnittliche scheinbare Refraktion des Sauerstoffes stark erhöht. Dies ist nach Tab. 4 der Fall. Der Vergleich der ver-

Tabelle 4. Scheinbare Molekularrefraktion des Sauerstoffes in ihrer Abhängigkeit von dem Sauerstoff: Siliziumverhältnisse in Bariumsilikaten.

Formel	O:Si	Krystall	Glas
SiO_2	2,0	3,52	3,65
$\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	2,5	4,09	—
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	2,66	4,28	—
BaSiO_3	3,0	4,46	5,5
BaSiO_4	4,0	4,97	—

schiedenen Zahlenwerte für andere Silikate lehrt, daß diese Erhöhung der scheinbaren Refraktion des Sauerstoffes mit zunehmendem O:Si-Verhältnis („saurem Charakter“) allgemein ist, sofern das Kation in der Serie dem Silizium nachfolgt. Für das Aluminium ist der Effekt klein, für das Beryllium umgekehrt.

Es muß angemerkt werden, daß Barium so „groß“ ist und seine Refraktion so vergleichbar mit der des Sauerstoffes, daß die Voraussetzungen der Methode nicht mehr strenge gelten. Die hohe Refraktion, die für Sauerstoff formal berechnet wird, ist zum Teil durch die Elektronverschiebung in Barium selbst hervorgerufen, die nicht mehr zu vernachlässigen ist. Dennoch ist die Zunahme der Refraktion im Gesamtsystem als Elektronenauflockerung zu deuten und stellt den Übergang zu den Bleisilikaten dar, bei denen kein Versuch mehr gemacht wird, eine separate Sauerstoffrefraktion zu berechnen.

Varma und Weyl⁶⁾ wandten die Methode an, um Bariumgläser verschiedener Zusammensetzung zu studieren. Abb. 1 zeigt die gefundenen Werte in einer ihrer Reihen als Funktion des O:Si-Verhältnisses im Vergleiche zu einigen Werten des

⁶⁾ Einige Gesichtspunkte zur Natur und Konstitution der Gläser. Symposium. Nature **102**, 939 (1948). Auszüge. Die einzelnen Arbeiten erscheinen laufend im J. Soc. Glass Tech.

Verfassers an Krystallen. Ihre Gläser enthielten Alkali und haben meist höhere Refraktionen.

4. Borate, Phosphate, Borosilikate.

Die hier vorgetragenen Gesichtspunkte erlauben keine strenge Trennung der glasbildenden und der modifizierenden Kationen mehr. In Krystallen wurden einige Anionenkomplexe von *Fajans* verglichen, und die glasbildenden Komplexe wurden in der weiteren Reihe von Boraten und Phosphaten näher untersucht, welche *F. Jones* und der Verfasser vor dem Symposium über Glasstruktur im Jahre 1948 vortrugen⁶⁾.

Die Anionserie ist in Tab. 5 gegeben. Bei gleichem Sauerstoffverhältnis ist die scheinbare Refraktion um so geringer, je größer die durch die Wertigkeit beschriebene Feldstärke des zentralen Kations ist, also in der Reihe B^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} , Cl^{7+} , abnehmend von Bor zu Chlor (Tab. 5).

Tabelle 5. Scheinbare Molekularrefraktion des Sauerstoffes in krystallisierten Salzen $Rn^{+}(XO_4)^{n-}$.

mit dem Anion	Äquivalente Mengen des Kations			
	Ca	Sr	Ba	K
$(SiO_4)^{4-}$	4,53	4,67	4,97	—
$(PO_4)^{3-}$	3,79	—	—	—
$(SO_4)^{2-}$	3,5	3,41	3,50	3,60
$(ClO_4)^{-}$	—	—	—	3,26

Die Borate sind in Tab. 6 dargestellt. Die Werte sind kleiner als in den vorher beschriebenen Silikaten, obwohl B^{3+} schwächer wirkt als Si^{4+} . Denn es kommt zum Ausdruck, daß in den hier untersuchten Boraten kleinere O:B-Verhältnisse vorlagen als die O:Si-Verhältnisse in den beschriebenen Silikaten. Diese kleineren Verhältnisse sind in den Verbindungen des bloß dreiwertigen Bors natürlich häufiger.

Tabelle 6. Scheinbare Molekularrefraktion des Sauerstoffes in Boraten.

Verhältnis O : B	Kation				
	2H	$\frac{2}{3}B$	Mg	Ca	2Na
1,5	3,30	3,37	—	—	—
1,75	—	—	—	—	3,53
2	—	—	—	3,86	3,88
3	—	—	3,79	—	—

Umgekehrt haben die in Tab. 7 berechneten Phosphate größere Werte, weil hohe O:P-Verhältnisse vorlagen. Nur wenn,

wie in Tab. 5, die O:B-, O:Si-, O:P-Verhältnisse gleich sind, nehmen die Werte von B zu P ab.

In Borosilikaten, wo die Hinzufügung von B_2O_3 oft das O:Si + B-Verhältnis erhöht, mögen höhere Refraktionen die Festigung des Gefüges andeuten. Hier ist aber die Koordination des Bors zu beachten, deren Wechsel wie in anderen Erscheinungsformen der sogenannten Borsäureanomalie Minima der Refraktion verursacht. *Varma* und *Weyl*⁵⁾ fanden in ihren Magnesium- und Bariumboratgläsern nach der hier beschriebenen Methode Minima bei dem O:B-Verhältnis 1,65 (Abb. 2).

Tabelle 7. Scheinbare Molekularrefraktion des Sauerstoffes in Phosphaten.

Äquivalentes Kation							
Verhältnis O:P	Be	B	Al	Y	Mg	Ca	Na
3,5	—	—	—	—	3,48	—	—
4	3,0	3,19	3,57	3,68	—	3,8	3,9
4,5	—	—	—	—	—	4,22	—

5. Bleigläser.

Für Bleigläser sind neue Gesichtspunkte sowohl für die Analyse als auch für die Lösung des Problems ihrer Existenz und Natur notwendig.

Die Auswertung einer scheinbaren Molekularrefraktion des Sauerstoffes in Bleisilikaten schien *Fajans* und *Kreidl*²⁾ nicht erlaubt, weil die Erfahrung mit anderen Verbindungen zeigt, daß die Molekularrefraktion des zweiwertigen Bleis größer als die scheinbare des Sauerstoffes sein muß. Im Felde verschiedener Anionen kann sie daher in gleicher Weise schwanken wie die des Sauerstoffes im Felde verschiedener Kationen. Zweifellos jedoch sind die Verbindungen des zweiwertigen Bleis gerade hiedurch vor anderen in einer Weise ausgezeichnet, die im Sinne der vorangehenden Besprechung beträchtliche Lockerung der Elektronensysteme verrät.

Es wurde daher gefordert²⁾, daß die durch diese Lockerung hervorgerufene Asymmetrie eine zusätzliche Förderung der Glasbildung vorstellt. Die Asymmetrie wurde aus der besonderen Elektronenstruktur des zweiwertigen Bleis erklärt und aus der Röntgenanalyse des krystallinen Bleioxyds nachgewiesen. Die Experimente in früheren und neueren Untersuchungen an Silikaten und Boraten des Thalliums und Wismuts scheinen diese zwei Elemente mit ähnlichen Elektronenanordnungen in die Schlußfolgerungen einzubeziehen⁷⁾.

⁷⁾ *E. Stanworth*, Über die Glasstruktur, *J. Soc. Glass Tech.* **32** (14c), 154—172 (1948).

Das zweiwertige Bleiion Pb^{2+} hat zwei äußere Elektronen (6S^2) außerhalb einer geschlossenen Achtzehnerschale. Thallium hat ein solches Elektron, Wismut drei ($6\text{S}^2 6\text{P}^1$). Diese Elektronen können als in der Nachbarschaft eines negativen Feldes mehr verschiebbar angesehen werden als die in geschlossenen Achtzehnerschalen und viel mehr noch als die in geschlossenen Achterschalen der gewöhnlichen glasmodifizierenden Edelgasionen.

In der Krystallstrukturanalyse des Bleioxyds PbO erscheint diese Wirkung als eine außerordentliche Asymmetrie der Abstände des Bleikernes von seinen Sauerstoffnachbarn. Vier Sauerstoffe sind $2,3 \text{ \AA}$, vier andere $4,3 \text{ \AA}$ von dem Bleikerne entfernt^{8) 9)}. Kürzlich entdeckte *K. H. Sun* eine neue Familie optischer Gläser¹⁰⁾, in denen ein relativ kleiner Anteil des Glasbildners BeF_2 durch große Mengen BbF_2 stabilisiert wurde.

Es ist möglich, daß die Asymmetrie der Elektronenanordnung wesentlich zur Glasbildung beiträgt, nicht nur im Extremfalle der Verbindungen der Elemente mit verschiebbaren Außenelektronen, sondern gerade auch im Falle der klassischen Glasbildner selbst. In diesen muß Sauerstoff die Koordinationsnummer 2 haben, und seine Elektronenhülle wird stark deformiert sein. Die hier besprochene Serie der Refraktionen wird demnach im niedrigsten (Glasbildner und Verwandte: Si, Al, Be) und höchsten Bereich (Ba^{++} , Tl^+ , Pb^{++}) zwei verschiedenen Arten der Glasbildung günstig sein.

Es wurde später geschlossen¹¹⁾, daß sich diese Asymmetrie in Bleigläsern und ähnlichen Systemen an der freien Oberfläche besonders auswirken müßte, und dieser Gesichtspunkt wurde mehrfach herangezogen:

a) Die Benetzung der Tiegel durch Schmelzen wird durch Blei und Jod vermindert¹²⁾.

b) Die Hygroskopie des Glases wird durch Bleisalzbehandlung¹³⁾ und die durch Feuchtigkeitseinfluß verursachten

⁸⁾ *R. G. Dickinson u. J. B. Friauf*, Krystallstruktur des tetragonalen Bleimonoxyds, *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 2457—2463 (1924).

⁹⁾ *N. J. Moore jr. u. L. Pauling*, Krystallstruktur der tetragonalen Monoxyde von Blei, Zinn, Palladium und Platin, *J. Amer. Chem. Soc.* **63** (5), 1392—1394 (1941).

¹⁰⁾ *K. H. Sun*, Aluminatgläser, *Gl. Ind.* **30**, 199—200, 232 (1949).

¹¹⁾ *W. A. Weyl*, Oberflächeneigenschaften der Gläser, von Schwermetallionen beeinflusst, *J. Soc. Glass Tech.* **32** (148), 247—259 (1948).

¹²⁾ *E. C. Marboe, W. D. Smiley u. W. A. Weyl*, Einige Adhäsionsphänomene an Glas, Metallen und geschmolzenen Salzen und ihre Deutung, *J. Soc. Glass Tech.* **32** (148), 264—280 (1948).

¹³⁾ *M. K. Roman, E. C. Marboe, W. A. Weyl*, Einfluß der Schwermetallionen auf die Hygroskopie der Glasoberfläche, *J. Soc. Glass Tech.* **32** (148), 260—263 (1948).

elektrischen Durchschläge an Isolatoren werden durch Bleiboratlasuren vermindert¹⁴⁾.

c) Die abnormale Erhöhung der Oberflächenspannung der Bleigläser mit steigender Temperatur wurde durch die Zerstörung der geschilderten Anordnung durch Wärmebewegung erklärt¹¹⁾.

d) Die katalytische Wirkung und

e) die elektrischen Reibungsphänomene der Glaskügelchen wurden durch Bleisalzbehandlung herabgesetzt¹¹⁾.

6. Optische Eigenschaften und Wärmevergangenheit.

In einem bestimmten Temperaturbereiche ändern sich die Glaseigenschaften isotherm mit der Zeit. Wenn Glas zu verschiedenen Zeitpunkten von einer Temperatur konstanter Wärmebehandlung abgeschreckt wird, zeigen sich diese Veränderungen in den bei Zimmertemperatur gemessenen Eigenschaften. An der oberen Grenze dieses Transformationsbereiches wird die Struktur rasch und geringfügig verdichtet, so daß bei Zimmertemperatur ein kleines Anwachsen von Dichte und Brechzahl zu bald erreichten Gleichgewichtswerten gemessen wird.

Nahe der unteren Grenze des Bereiches wird eine große Verdichtung sehr langsam erreicht. In einem in der gegenwärtigen Untersuchung betrachteten Borosilikatkron wird zum Beispiel nach etwa zwei Monaten bei etwa 500° C das abgeschreckte Glas um etwa ein ganzes Prozent dichter sein.

Diese Strukturänderung wird vom Verfasser als eine Ordnungserscheinung ähnlich den in Metallen bekannten Vorgängen aufgefaßt¹⁵⁾. Spezielle Ordnungserscheinungen sind oft spekulativ besprochen worden und könnten beispielsweise wie folgt beschrieben werden:

a) Ordnung von Na und K in Mischalkaliglas,

b) Koordinationsänderung von Bor,

c) Ordnung von Bor- und Kieselumgebungen.

Es ist aber zweifellos ein allgemeineres Bestreben, den vom Hochtemperaturzustand ererbten Unordnungsgrad gemäß den den jeweiligen Temperaturgleichgewichten entsprechenden Entropien zu vermindern, ähnlich wie dies in den allotropen Modifikationsänderungen der Krystalle geschieht¹⁶⁾. In den Gläsern geschieht dies in Reaktionen, die bei niedrigeren Temperaturen bedeutende Aktivierungsenergien überwinden

¹⁴⁾ N. H. Snyder, E. J. Smoke, W. R. Scholes u. H. R. Wisely, N. J. Ceramics Research Station, persönliche Mitteilung.

¹⁵⁾ N. J. Kreidl (Druckfehler: Norman Kreidl), Glasstrukturprobleme. Ceramic Age 52 (5), 255—258, 275—276 (1948).

¹⁶⁾ M. G. Bürger, Rolle der Temperatur in der Mineralogie, Amer. Mineralogist 33 (364), 101—121, 193 (1948).

müssen. Kürzlich haben die englischen Glasforscher dieser Frage große Aufmerksamkeit gewidmet¹⁷⁾.

Der Verfasser betrachtet hier mit großem Interesse die ähnlichen Verhältnisse in den festen Lösungen der Feldspate und Ferrite¹⁸⁾ 19). Ganz wie im Glase nähern sich bei verschiedenen konstanten Temperaturbehandlungen die Brechzahlen an eine kontinuierliche Reihe von Gleichgewichtswerten scheinbarer „Modifikationen“. Diese Gleichgewichtswerte erreichen zweifellos mit steigender Temperatur die durch Entropien beschreibbaren höheren Unordnungsgrade der festen Lösungen.

Der Verfasser hat an Borosilikatgläsern, deren optische Eigenschaften als Funktion der Wärmevergangenheit in seiner Arbeitsgruppe *N. Brandt*²⁰⁾ untersucht, die Molekularrefractionen berechnet.

Die Tab. 8 zeigt die Resultate an drei bei verschiedenen Temperaturen behandelten und von diesen abgeschreckten 1 mm dünnen Proben.

Tabelle 8. Veränderung der Refraktion mit der Wärmebehandlung bei 532° C.

	Ab- geschreckt	Bei 532° C behandelt	Änderung	in %
Dichte . . .	2,495	2,522	0,027	1,1
Brechzahl .	1,51238	1,51685	0,00447	—
Refraktion .	0,1203	0,1199	—0,0004	0,35

Das bei 532° C behandelte Glas besitzt noch nicht den höchsten Index und die größte Dichte, welche erst bei etwa 500° C nach etwa zwei Monaten erreicht werden. Es ist jedoch von früheren Versuchen her bekannt, daß der wesentlichste Teil der Änderungen bereits durchlaufen ist, so daß sich die Größenordnung dieser Änderungen besprechen läßt.

Die Dichte ist um 1% gestiegen, die Molekularrefraktion ist um 0,4% gesunken. Die Herleitung der Refraktionsformel ist nicht so geartet, daß eine quantitative Ausdeutung erlaubt wäre. Jedoch kann man sagen, daß wegen der bei fortschreitender Packung steigenden Elektronenverschiebung und der geringeren Refraktion der resultierenden Anordnung der Index

¹⁷⁾ *G. O. Jones*, Was für Versuche werden in der Glasforschung benötigt? *J. Soc. Glass Tech.* **32** (149), 382—398 (1949).

¹⁸⁾ *T. F. W. Barth* u. *C. Ofstedahl*, Hochtemperaturplagioklas in den Osloer Gesteinen, *Transact. Amer. Geophys. Union* **28** (1), 102—104 (1947).

¹⁹⁾ *F. Barblau*, *E. Brandenberger* u. *P. Niggli*, Geordnete und ungeordnete Strukturen der Titanate und Ferrite und Ordnungsumwandlung der Modifikationen von TiO_2 , *Helv. chim. Acta* **27**, 88—96 (1943).

²⁰⁾ Fellow, Bausch & Lomb Fellowship, Mellon Institute, Pittsburgh, Pa. Seine Arbeit wird im *J. Amer. Cer. Soc.* veröffentlicht werden.

nicht so stark gestiegen ist, als aus der Dichtesteigerung allein zu erwarten wäre.

7. Unregelmäßige Strukturverdichtung des Glases.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß in Kurven der zeitlichen Änderung der Struktur, die in Brechzahlen abgeschreckter Gläser in der Arbeitsgruppe des Verfassers beobachtet wurden, keine logarithmische Gesetzmäßigkeit vorgefunden wurde, wie diese in erlaubter Annäherung von Frau A. Winter-Klein²¹⁾ benutzt worden ist. Auch die von McMaster²²⁾ und Collyer²³⁾ vorgebrachten nützlichen Verbesserungen der von Winter-Klein verwandten Gleichungen versagen in gewissen Fällen.

Dies ist nicht erstaunlich, wenn das geschilderte Bild des komplexen Ordnungsbestrebens bei kleinerer Entropie beachtet wird, und wenn anerkannt wird, daß die Brechzahl aus den widerstrebenden Neigungen der Dichtezunahme und der Refraktionsabnahme hervorgeht.

Dies wird am deutlichsten, wenn die sensationellen Versuche herangezogen werden, in denen in isothermen Behandlungen die Dichte- oder Indexzunahme zeitweilig von einer Dichte- oder Indexabnahme unterbrochen wird.

Zu dem Zeitpunkte, da diese abschließenden Zeilen geschrieben werden, liegen hier drei solche Fälle vor:

A. Die grundlegende Beobachtung wurde von Tool²⁴⁾ gemacht, der sich hiedurch ein überaus großes Verdienst um die Klärung der Glasstruktur erwarb.

Er fand, daß in Borosilikatgläsern bei gewissen konstanten Temperaturen im Dilatometer einer anfänglichen Zusammenziehung eine Ausdehnung folgt, die nach und nach sich verringern oder umkehren kann. Er macht sich die Vorstellung, daß nach Verdichtung der Packung nahe den Boratomen mit einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit die Kieselumgebungen, gleichsam von einem Druck befreit, sich dehnen.

B. Neulich haben in England Douglas²⁵⁾ und Jones mit genauesten Dichtemessungen diesen Effekt auf das glänzendste

²¹⁾ A. J. Winter, Transformationsbereich im Glase, J. Amer. Cer. Soc. 26, 189—200 (1943).

²²⁾ H. A. McMaster, Brechzahlveränderung des Glases mit Zeit und Temperatur im Kühlbereich, J. Amer. Cer. Soc. 28 (1), 1—4 (1945).

²³⁾ P. W. Collyer, Studie der Zeit- und Temperatureffekte an Glas im Kühlbereiche, J. Amer. Cer. Soc. 30, 338—344 (1948).

²⁴⁾ A. Q. Tool, Ausdehnungseffekte an einigen Pyrexgläsern, J. Res. National Bur. Stand. 40, 67—83 (1948).

²⁵⁾ R. W. Douglas u. G. A. Jones, Studie von Konfigurationsänderungen im Glase durch Dichtemessungen, J. Soc. Glass Tech. 32 (149), 309—339 (1948).

bewiesen und ausführlich besprochen. Da Douglas die Bernal'schen Theorien des flüssigen Zustandes in seinen Glasstruktur-betrachtungen vorzieht, bezeichnet er den Ordnungsvorgang, der sich der Verdichtung ausdehnend überlagert, als beginnende Entmischung und vergleicht sie der größeren, die im Vycor-gläse praktisch so bedeutsam wurde.

Die in dieser kurzen Betrachtung entwickelten Vorstellungen stimmen am besten mit solchen aus anderen Eigenschaften hergeleiteten Vorstellungen überein, die sich von additiven

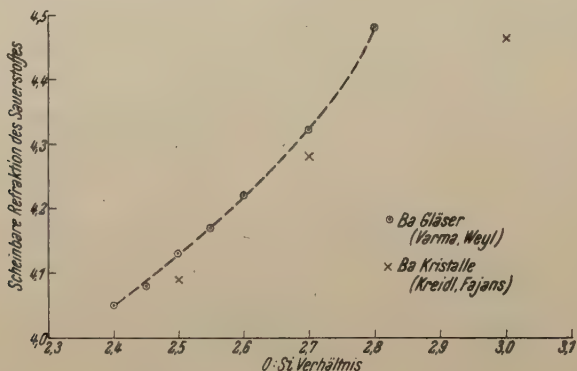


Abb. 1.

Methoden fernhalten. Dies ist nach der konstruktiven Analyse der umfangreichen Arbeiten von *Stevens*²⁶⁾ besonders durch *Stanworth*²⁷⁾ und *Douglas*²⁵⁾ geschehen.

Referat.

Die Netztheorie der Glasbildung läßt sich durch die zusätzliche fördernde Wirkung einer gewissen Asymmetrie der Elektronenstruktur so erweitern, daß die Glasbildung in Verbindungen, die viel Bleioxyd enthalten, erklärbar wird. Die Molekularrefraktion und ihre Veränderlichkeit durch Kationenumgebung, Temperatur und Zeit wird als Maß der Elek-

²⁶⁾ J. M. Stevens, z. B.: a) Die physikalischen Eigenschaften der Gläser I, II, VI, VII, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 60, 2 (1941), 62, 17—27 (1943), J. Soc. Glass Tech. 30, 303 (1946), 210 (1946); b) Neue Beziehungen zur Dichteberechnung des Glases, Chem. Weekbl. 39, 15—20 (1942); c) Physikalische Eigenschaften und Struktur des Glases, J. Soc. Glass Tech. 30, 31—54 (1946); d) Dichte der Boratgläser, ibid. 30, 173—191 (1947); e) Dichte der Phosphat- und Germaniadgläser, ibid. 30, 192—198 (1947).

²⁷⁾ J. Stanworth, z. B.: a) Die Glasstruktur, J. Soc. Glass Tech. 30, 54—67 (1946); b) Transformationsbereich in Glas, ibid. 32, 301—308 (1948); c) Ionenstruktur des Glases, ibid. 32, 366—372 (1948).

tronenverschiebung verwandt. Die scheinbare Refraktion des Sauerstoffes in Silikaten, Boraten und Phosphaten steigt mit abnehmender Feldstärke der Kationen, mit zunehmendem O:Si-, O:B- und O:P-Verhältnis, mit abnehmendem Kühlungsgrade. So ist die scheinbare Refraktion von O²⁻ in Be₂SiO₄ 3,35, in Ba₂SiO₄ 4,97. In einem Borosilikatglas kann Kühlung das Volumen um 1 0/0 erhöhen, die Refraktion um 1/3 0/0 vermindern. Im allgemeinen findet im Transformationsbereich ein stetiger komplexer, durch Entropieabnahmen beschreibbarer Ordnungs-

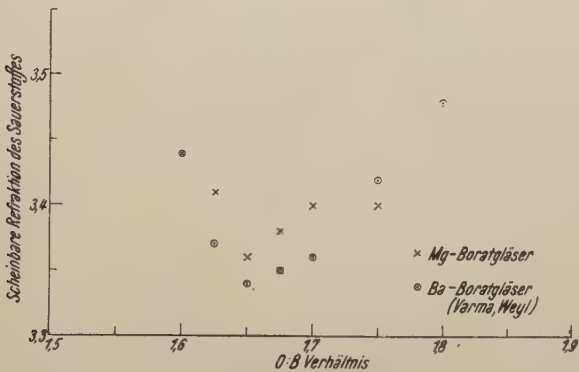


Abb. 2.

vorgang statt, der im Gegensatz zu unstetigen Modifikationsänderungen und in Analogie zu festen Lösungen der Feldspate einer stetigen Reihe möglicher Zustände entspricht. Vereinzelt kann diese Reihe sogar erst zu dichteren, dann zu loseren Verbänden in ein und derselben Isotherme führen. Dies erscheint durch Experimente in verschiedenen Laboratorien an der Ausdehnung, Dichte und Brechzahl belegt.

Anhang.

Das beschriebene Borosilikatglas enthielt:

SiO ₂	68,62 0/0
R ₂ O ₃	0,28 0/0
ZnO	2,54 0/0
CaO	Spur
BaO	1,81 0/0
Na ₂ O	3,88 0/0
K ₂ O	9,95 0/0
B ₂ O ₃	11,39 0/0
Sb ₂ O ₅	1,28 0/0
PbO	—
		99,75 0/0

Some Aspects of Isotopic Exchange Reactions*).

By

Elizabeth Rona).**

Argonne National Laboratory, Chicago, Illinois.

(Received July 19, 1949.)

It was in Vienna that radioactive isotopes were first used by the eminent scientist *G. Hevesy*, of the Institut für Radiumforschung, to study chemical reactions, which could not be followed by any other method.

In this short review some aspects of the application of radioactive isotopes to the study of isotopic exchange reactions will be discussed. It is apparent that in studies in which isotopes are used as tracers, it is of great importance to know that the isotopes do not distribute freely among all other kinds of molecules, containing the same element. This problem has to be particularly kept in mind in biochemical studies. It is therefore a fortunate situation that exchange reactions have received increasing attention in the last few years.

There are a few review articles on this subject which give a fairly complete picture of published results up to 1947 ¹⁾²⁾³⁾. Some of the aspects of exchange reactions in solutions shall be discussed here.

No general principle exists which would help to predict whether exchange of atoms or ions of a given element between two molecules or ionic species containing that element will occur. The thermodynamic free energy of exchange is always negative, but the reaction may be so slow that the exchange can be neglected, nor can it be foreseen whether an exchange reaction will be fast or slow.

Exchange reactions can only be studied if reversible equilibrium exists and if no isotopic differentiation occurs. Side reactions due to radiation effects should be obviated in control experiments at different radiation levels. The method of separation

*) Dedicated to the 70th anniversary of Prof. Dr. *Karl Przibram*.

**) On leave of absence from Trinity College, Washington, D.C.

1) *C. Rosenblum* and *J. F. Flagg*, *J. Frankl. Inst.* 228, 471 and 623 (1939).

2) *G. T. Seaborg*, *Chem. Rev.* 27, 199 (1940).

3) *M. Haissinsky* and *R. Daudel*, *Bull. Soc. chim.* 14, 556 (1947).

of the two species between which exchange is being tested, should not induce exchange. A general system may be written in the following way: $A + B^* \rightleftharpoons A^* + B$ where the ion with asterisk is labelled with the radioactive isotope. The kinetics of the transfer of the radioactive tracer is simple, it is found invariably of the first order⁴). The equilibrium rate of exchange is a function of the concentrations a and b of the participating species. $R = kf(a, b)$. By systematically changing the concentration a and b , the order of the reaction can be determined. By examining also the hydrogen ion dependence of the velocity constant and the salt effect, a mechanism can be set up for the reaction under investigation. By measuring the velocity constant at different temperatures, the apparent energy of activation and entropy of activation can be determined, and collision cross sections calculated.

Exchange may take place between species of the same oxidation states or between different oxidation states, it always involves the transfer of one or more electrons. The problem involved here is to find a mechanism responsible for the transfer of the electrons from one ionic species to the other. The determining factors here are the width of the potential barrier and the activation energy. For barriers no thicker than 10 \AA , the probability of penetration by the electron is much greater than the passage over the top⁵). For thicker barriers the reaction will take place through an activated complex molecule which must have the energy to surmount the energy barrier.

Electron transfer reactions were considered until lately to be very fast. Rapid exchange was reported for lead (II) and lead (IV), mercury (I) and mercury (II), manganate and manganous ions. On the other hand, it was found recently that the exchange between Tl^{+1} and Tl^{+3} , also between Fe^{+2} and Fe^{+3} , was slow. These results could have been expected by considering that the approach of two charged ions must be close for the transfer of one or more electrons and that similar ions interfere with close approach. Higher energy is required to overcome the Coulombic forces. The results for very fast exchange may be interpreted as due to the method of separation of the ions of different oxidation state: it is possible that the exchange was induced either by heterogenous catalysis or complex formation during the process of precipitation. Electron transfer reactions can also be speeded up by the presence of a conductor, e.g. platinum, the electron being transferred through the conductor. In the electron transfer reaction studied by *Hevesy* and *Zechmeister*⁶) $Pb^*(C_2H_3O_2)_2 + Pb(C_2H_3O_2)_4 \rightleftharpoons Pb(C_2H_3O_2)_2 + Pb^*(C_2H_3O_2)_4$ in

⁴) *H. A. C. McKay*, *Nature* **142**, 997 (1938).

⁵) *R. W. Gurney*, *Proc. Roy. Soc.* **135**, 137 (1932).

⁶) *G. Hevesy* and *L. Zechmeister*, *Z. Elektrochem.* **26**, 151 (1920).

glacial acetic acid, the existence of intermediate steps may speed up the reaction, such as: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3^-$ and $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3^+$ which are in rapid equilibrium with the plumbous and plumbic acetates, as it was pointed out by *W. B. Lewis*⁷⁾. *Rice* and *Van Alten*⁸⁾, using physical methods, have found a very slow exchange of half life of 18 days. A rapid exchange was observed between ceric and cerous ions⁹⁾ where the same physical method of separation was applied as for the iron ions. Quite recently *Libby*¹⁰⁾ arrived through theoretical considerations at a new theory, according to which the interchange of electrons in ions of different oxidation states should be extremely fast; unless some retarding principle is operating, he considers the *Frank-Condon* principle as a possible retarding effect.

In complex salts one has to consider between pure covalent, pure electro valent bonds, or a mixture of both. In practice these factors are further complicated by factors other than strength of bonds, like steric hindrance, solvent interaction.

Electronic exchange is rapid between the ferrocyanide and ferricyanide ions¹¹⁾, but here important structural features are involved as was pointed out by *Pauling*¹²⁾, the resonance of single bonds—double bonds, between the central atoms and the coordination groups of the cyanide complexes, which may be a possible mechanism for the transfer of an electron from the center of the atom. On the other hand, no exchange was observed between ferric ion and ferrocyanide, ferrous ion and ferricyanide, ferric ion and ferricyanide ions. These systems require the exchange of an atom between molecules. The two iron atoms do not occupy the same positions. Magnetic susceptibility measurements¹³⁾ revealed that half of the iron atoms are diamagnetic and half paramagnetic; these facts are interpreted by *Pauling* to mean that half of the atoms are bonded by covalent bonds to the carbon atoms and half are held by ionic bonds to the nitrogen atoms and that the nitrogen-carbon bonds are not broken in the solid precipitate or when it is dissolved. A very thorough kinetic study showed that in the two systems $[\text{Co}(\text{en})_3]^{++}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+++}$ ¹⁴⁾ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{++}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ ¹⁵⁾, which have

⁷⁾ *W. B. Lewis*, Technical Report No. 19, 1949 (Office of Naval Research).

⁸⁾ *L. van Alten* and *C. N. Rice*, J.A.C.S. **70**, 883 (1948).

⁹⁾ *J. W. Gryder* and *R. W. Dodson*, *ibid.* **71**, 1895 (1949).

¹⁰⁾ Abstracts of the Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, April, 1949.

¹¹⁾ *R. C. Thompson*, J.A.C.S. **70**, 1045 (1948).

¹²⁾ *L. Pauling*, Échanges Isotopiques et Structure Moléculaire. Colloques intern. Paris 1948.

¹³⁾ *Davidson* and *Welo*, J. Phys. Chem. **32**, 1191 (1928).

¹⁴⁾ en stands for this ethylenediamine.

¹⁵⁾ *W. B. Lewis*, Technical Report No. 19 (1949) and Conference on Isotopic Exchange Reactions, Brookhaven. December, 1948.

very similar structures, the velocity of exchange is quite different.

Structural factors predominate over bond types in the exchange reactions of α , α' -dipyridyle complex, in which the iron-nitrogen bonds are mainly covalent and which undergoes rapid exchange, whereas ferriprotoporphyrin, where the iron is held by electrostatic forces, does not exchange¹⁶). In this compound the central metallic ion is surrounded by a "fused" ring and four metal-nitrogen bonds have to be broken simultaneously.

It can be hoped that physical methods like magnetic susceptibility and spectrophotometric measurements¹⁷) carried out on systems which are studied for exchange reactions, will contribute to our understanding of exchange reactions.

¹⁶) *S. Reuben, M. D. Kamen, M. B. Allen and P. Nahinsky, J.A.C.S. 64, 2297 (1942).*

¹⁷) *F. Whitney, C. I. Browne, H. McConnell and N. Davidson, Brookhaven Conference Report 196, December, 1948.*

Über die spontane Regression der Bromsilber-Photolyse*).

Von

Franz Urbach und Annie Urbach, Rochester, N. Y.

Mit 16 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. August 1949.)

I. Qualitative Versuche.

1. Vorbemerkungen.

Das „latente Bild“ der photographischen Schicht kann ohne die Komplikation eines Schutzkolloids an einfachen wohldefinierten Silberbromid-Hydrosolen¹⁾ beobachtet werden. Nach Belichtung zeigen diese Sole eine große Beschleunigung ihrer Reduzierbarkeit zu Silber durch die gewöhnlichen photographischen Entwickler; dabei muß nur vermieden werden, daß die Sole ausflocken. Durch Experimente dieser Art wurde der Einfluß der Oberflächenladung auf die Entwicklung gefunden [12]. Weiterer Fortschritt auf diesem Gebiet litt unter der Schwierigkeit, reproduzierbare quantitative Resultate sicherzustellen. Wir fanden, daß ein großer Teil dieser Schwierigkeit auf eine schnelle, spontane Regression des latenten Bildes in den Bromsilbersolen zurückzuführen ist [11, 22]. Abb. 1 illustriert diesen Rückgang der Schwärzungswerte als Funktion der Zeit

*) Herrn Prof. Dr. Karl Przibram zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ Solche Sole haben sich für die Erforschung der Photolyse auch für andere Autoren als nützlich erwiesen: Lottermoser [1], Bokinik und Iljina [2], Rabinowitsch [3], Sheppard [4] und K. Fajans und seine Mitarbeiter [5]. Weder die nassen Niederschläge, wie sie Kieser und Mutter [6], Feldmann und Stern [7] und andere benützten, noch die trockenen Niederschläge, die Luther benützte [8] und später mit glänzender Technik Ollendorff und Rhodius [9], eignen sich für unseren Zweck. Im Fall von Ollendorff und Rhodius wird das schon durch den Umstand klar, daß man scharfe Bilder auf ihrem gefällten Material entwickeln kann. Trivelli, Richter und Sheppard [10] haben nämlich gezeigt, daß die Entwicklung von Silberkörnern ansteckend ist, sobald sie in Kontakt geraten. Daher muß man annehmen, daß zwischen den Körnern dieser Niederschläge unbekannte Umstände die Rolle der Gelatine übernehmen, wenigstens in dieser einen Funktion den effektiven Kontakt der Körner zu verhindern; überdies ist die wirksame Oberfläche der Teilchen dieser gefällten Schichten offenbar nicht sehr groß.

zwischen Ende der Belichtung und Beginn der Entwicklung. Es gelang nicht, die starken Schwankungen in diesen Messungen zu eliminieren. Es scheint, daß ein noch unbekannter Vorgang mitspielt, der trotz aller Sorgfalt die genaue Reproduktion der Versuche verhinderte. Einzelheiten über die Entwicklungsversuche beabsichtigen wir bei anderer Gelegenheit mitzuteilen.

Die *Geschwindigkeit der Regression* war bemerkenswert groß, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist. Die Regression selbst war

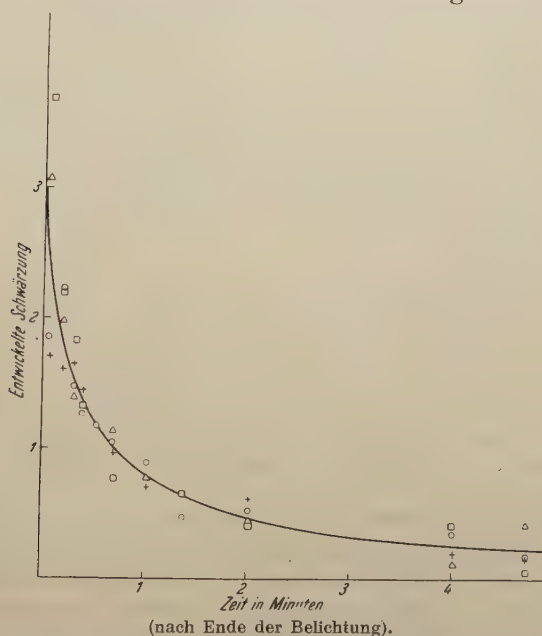


Abb. 1. Rückgang des latenten Bildes in Silberbromid-Solen. Relative Schwärzungswerte von verschiedenen Versuchsserien; die ausgezogene Kurve würde einer quadratischen Hyperbel (Reaktion zweiter Ordnung) entsprechen.

allerdings zu erwarten: ein langsamer Rückgang des latenten Bildes (ein Ausbleichen) ist bekannt, besonders in den alten nassen Kollodium-Emulsionen. Spontane Regression der Bromsilber-Photolyse ist in der Literatur oft als ein fundamentaler Teil des photographischen Prozesses behandelt worden²⁾. Diese Regression wurde verantwortlich gemacht für Abweichungen

²⁾ *Pohl* und seine Schüler erwähnen keinerlei Umkehrreaktion in ihren bekannten Untersuchungen der Photolyse von Silberbromid-Einkristallen. Um diese Frage zu klären, machten wir einige Versuche mit Silberchlorid-Einkristallen, die Professor *Pohl* uns freundlichst zur Verfügung stellte. Andeutungen eines Rückganges der Photolyse wurden nur bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt gefunden. Bei Zimmertemperatur findet eine merkliche Regression anscheinend nur an den Oberflächenschichten der Halogensilberkörner statt.

von der Quantenausbeute 1, für das Versagen der Reziprozitätsregel bei niedriger Belichtungsintensität, für die niedrige Schwärzung, die man durch Auskopieren auf gewöhnlichen Negativ-Emulsionen erhält, und indirekt für die Wirkung der sogenannten Halogen-Akzeptoren: gewisse Reduktionsmittel, zu schwach, um Entwicklung hervorzurufen oder alles Bromsilber zu reduzieren, verstärken den Auskopiereffekt erheblich. Man nimmt an, daß diese Substanzen das Halogen binden und so die spontane Regression des Bromsilbers verhindern oder sehr verlangsamen. Jedoch geht die Regression, die an photographischen Schichten wirklich gefunden wurde, bei weitem nicht schnell genug vor sich, um die ihr zugeschriebenen Effekte verursachen zu können. An gewöhnlichen Emulsionen, die nach starker aktinischer Belichtung nur eine leichte direkte Schwärzung (Auskopiereffekt) zeigen, ist auch nach längerer Dunkelperiode höchstens ein sehr geringer Rückgang der Schwärzung zu finden; dieselben Emulsionen zeigen aber einen starken Einfluß von Halogen-Akzeptoren.

Der schnelle Rückgang des latenten Bildes in unseren Bromsilbersolen schien eine gute Gelegenheit für das Studium all dieser Fragen darzubieten. Aber die indirekte Methode, die Photolyse durch Vermittlung des komplizierten Entwicklungsprozesses zu beobachten, würde eine quantitative Auswertung der Resultate fast unmöglich machen. Überdies schreckte uns auch die oben erwähnte Schwierigkeit der Reproduktion des Entwicklungsvorganges ab.

Ein direkter Auskopiereffekt schien aber an den Solen nicht aufzutreten, trotz langer und intensiver aktinischer Belichtung. Der Effekt zeigte sich jedoch, wie erwartet, sobald dem Sol ein Halogen-Akzeptor beigelegt wurde. Zu unserer Überraschung fanden wir, daß dieser leicht beobachtbare Auskopiereffekt gleichfalls eine schnelle spontane Regression zeigte, in offensichtlichem Widerspruch zu der üblichen Interpretation der Wirkung von „Halogen-Akzeptoren“.

Dieser leicht beobachtbare und meßbare Regressionsprozeß schien näherer Untersuchung wert^{2a)}.

2. Die Sole.

Um gute Reproduzierbarkeit der Experimente zu sichern, wurden die Sole in einem einfachen Apparat bereitet (Abb. 2). Wir benutzten 1/100molare Kaliumbromid- und Silbernitratlösungen, mit einem Überschuß von 20% Kaliumbromid; vor dem Mischen wurden die Lösungen auf etwa 4° C gekühlt. Die

^{2a)} Es sei hier erwähnt, daß die Regression des latenten Bildes sowohl als auch des Auskopier-Effektes durch Zufügung von Gelatine zu den Solen vor oder nach der Belichtung weitgehend gehemmt werden kann.

Sole wurden im Dunkeln nahe 0°C aufbewahrt; auf diese Weise waren sie mehrere Stunden lang genügend stabil.

Die durchschnittliche Teilchengröße dieser Sole war kleiner als $30\text{ m}\mu$; ein großer Teil war zu klein für das Auflösungsvermögen eines guten Ultramikroskops. Die Konzentration war ungefähr 1 mg oder 3×10^{18} Moleküle per cc. Verdünnen der Sole hatte keinen beobachtbaren Einfluß auf ihre Teilchengröße. Die Trübung der Sole wurde gemessen und war im benutzten Bereich proportional ihrer Konzentration.

Die Dicke der Bromsilberschicht eines solchen Sols in einer normalen Eprovette entspricht einer Bromsilber-Einkristall-Platte von ungefähr $1,5\text{ }\mu$ Dicke, ist also von der Größenordnung der Bromsilberschichtdicke einer gewöhnlichen Emulsion.

In einigen der späteren Experimente benützten wir stärker verdünnte Sole in entsprechend dickeren Schichten.

3. Der Rückgang der sensibilisierten Photolyse.

Im Prinzip besteht die Möglichkeit, daß die benutzten sogenannten Halogen-Akzeptoren das Bromsilber *optisch* sensibilisieren, wie dies z. B. *Fajans* und seine Schüler an einigen anderen Akzeptoren beobachteten [13]. Die Größenordnung der Zunahme der Empfindlichkeit, etwa 1000fach in einem Wellenlängenbereich, der stark vom Bromsilber selbst absorbiert wird, schließt diese Möglichkeit wohl aus. Andererseits scheint aber die Annahme, daß es sich um einen echten Halogen-Akzeptor-Effekt handelt, nicht vereinbar mit der Schnelligkeit des Rückganges der Verfärbung³⁾.

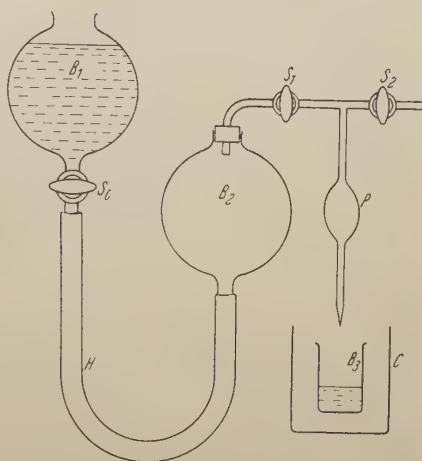


Abb. 2. Apparat zur Herstellung der Sole. Der Becher B_1 enthält KBr-Lösung und ist durch Eis im Becher C gekühlt. Mittels des Hahnes S_2 wird die Pipette P mit gekühlter Silbernitratlösung gefüllt; gleich darauf wird B_1 gehoben, S_1 geöffnet, die Pipette in die KBr-Lösung getaucht und der Hahn S_1 gleichzeitig geöffnet. Das Silbernitrat wird so in schneller und wohldefinierter Weise mit der Kaliumbromidlösung gemischt, und der Luft- oder Stickstoffvorrat in B_2 mischt das Sol durch rasches Durchperlen. Zur Erhaltung wohldefinierter Resultate wurde vor der Mischung die Silbernitratlösung in der Pipette etwas aufwärts gesaugt und die Außenseite der Pipette von AgNO_3 befreit.

³⁾ Eine sehr langsame und unregelmäßige Umkehrreaktion in Anwesenheit eines Halogen-Akzeptors wurde gelegentlich von *E. Mutter* [14] beobachtet.

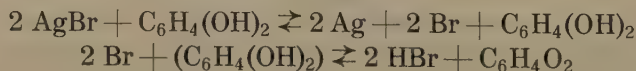
Einige qualitative Experimente zeigten sichtbare Färbung und spontanes Ausbleichen mit folgenden Substanzen als Zusatz zum Sol: Natriumnitrit, Phenol, Hydrochinon, Resorzin, Pyrogallol, Paranitrophenol, Paraphenylendiamin; Pyrogallol und Hydrochinon gaben die besten Resultate: intensive goldbraune Verfärbung binnen etwa 30 Sekunden (Belichtungsbedingungen s. w. u.) und schnelles Ausbleichen nach dem Ende der Belichtung. Aus praktischen Gründen benützten wir Hydrochinon für die weiterhin beschriebenen Experimente; wo nicht anders angegeben, wurde dem Sol Hydrochinonlösung in solcher Konzentration zugesetzt, daß die Mischung etwa 1% Hydrochinon enthielt.

Da die beobachtete Farbe genau die eines hochdispersen Silber-Hydrosols war, nahmen wir an, daß sie dem photolytischen Silber zuzuschreiben ist, das an der Oberfläche der Bromsilberteilchen gebildet wird und nur lose mit ihnen zusammenhängt. Daß dies der Fall ist und die Färbung nicht etwa von dem gleichzeitig gebildeten Chinon herrührt, zeigt folgendes Experiment: Eine kleine Menge neutrales Thiosulfat, gerade genug, um das unverfärbte Bromsilbersol aufzulösen, wurde einem tief verfärbten Sol beigelegt. Das Sol blieb gelb und zeigte auch noch einen Tyndalleffekt, der offenbar von kolloidem Silber herrührte; wenn dem Sol dann noch KCN beigelegt wurde, verschwanden Farbe und Tyndallkegel sofort.

Eine andere Frage ist, ob das Ausbleichen der Sole im Dunkeln Regression im strengen Sinne des Wortes bedeutet: nämlich die Bildung von Bromsilber aus Silber und Brom. Die bisherigen Ergebnisse genügen wohl nicht, um ein ins einzelne gehendes Reaktionsschema aufzustellen, das die Rolle der verschiedenen Ionisationszustände des Hydrochinons und der Semichinone berücksichtigen würde.

In groben Umrissen mag ein Schema wie das unten angegebene die Tatsachen wiedergeben; es ist analog den Schemen, die *Mutter* [14] oder *Feldmann* und *Stern* [7] angeben.

Beispiel eines Reaktionsschemas:



Die spontane Umkehrreaktion würde in diesem Schema der bekannten Oxydation des photographischen Bildes durch saure Chinonlösung entsprechen, die vor vielen Jahren von *Lumière* für praktische Zwecke, als Abschwächer, vorgeschlagen wurde (vgl. auch S. 436, Anm. 8).

Schemen dieser Art legten einige weitere Versuche nahe.

4. Einfluß von Brom, Chinon und Sauerstoff.

Wie vorausgesehen, verursachen Brom-Ionen eine Verminderung der Lichtempfindlichkeit, wenn sie dem System vor der Belichtung beigefügt werden; ihre Beifügung nach der Belichtung beschleunigt die Umkehrreaktion. Eine wässrige Bromlösung zeigt dieselbe Wirkung, nur stärker. (Brom-Ionen und neutrale Bromlösung wurden in äquimolaren Mengen verglichen.)

Hinzufügen von Chinon bringt qualitativ dieselbe Wirkung hervor.

Um den Einfluß von Sauerstoff⁴⁾ zu prüfen, rührten wir die Lösungen, aus denen die Sole bereitet wurden, wenigstens 30 Minuten durch schnelles „Durchperlen“ von sauerstofffreiem Stickstoff. Die Mischung der Sole erfolgte unter Stickstoffatmosphäre; auch während der Experimente wurde die Rührung mittels Stickstoff fortgesetzt. Es zeigte sich keinerlei Unterschied gegenüber den normal hergestellten Solen, die mit Luft gerührt wurden.

Die Resultate dieser Versuche wurden später mit der weiter unten beschriebenen Meßanordnung überprüft und bestätigt, doch besitzen wir diesbezüglich keine quantitativen Daten.

Die Frage liegt nahe, ob die Umkehrreaktion von *Licht-emission* begleitet ist, entsprechend der Lichtabsorption bei der Verfärbung. Wir fanden keine sichtbare Emission, auch nicht in der ersten Tausendstelsekunde, wo die absolute Geschwindigkeit der Umkehrreaktion recht groß sein muß. Für diese Beobachtungen diente ein Phosphoroskop.

Der reversible photochemische Prozeß scheint also ein spezieller Mechanismus der Umwandlung von Licht in Wärme zu sein; dabei entspricht die verfärbte Form des Systems einem erregten Zustand von langer Lebensdauer.

5. Nur ein kleiner Teil des Silberbromids wird im Verlauf des reversiblen Prozesses zu Silber reduziert.

Dies zeigt sich schon, wenn man die Farbe des sensibilisierten Sols nach der Belichtung mit der viel tieferen Verfärbung vergleicht, die dasselbe Sol nach gleicher Belichtung, aber vollständiger Entwicklung annimmt.

Es ist schwierig, experimentell zu entscheiden, ob eine kleine Anzahl der Teilchen vollständig reduziert wird, während andere unberührt bleiben, oder ob die große Mehrheit der Teilchen

⁴⁾ Der Einfluß von Sauerstoff auf den Rückgang des latenten Bildes wurde von *M. Blau* und *H. Wambacher* gefunden [15]; vgl. allerdings auch *Thurston* und *Blair* [16].

partiell reduziert wird. Die zweite Hypothese scheint weit plausibler, besonders im Hinblick auf die im folgenden Absatz beschriebenen blauen Sole sowie auf den Verlauf der Entfärbung.

6. Eine Reaktion der Sole nach Vorbelichtung.

Sole, welche, nach wenigstens einer Verfärbung und darauffolgender spontaner Ausbleichung, einige Stunden oder länger dem diffusen Tageslicht ausgesetzt wurden, verfärbten sich tiefblau oder grünblau. (Vgl. S. 431; 2 B, über *Becquerel*-Effekt sowie auch die Theorie der Streuung von *G. Mie*.) Dies ist die Farbe von größeren Silbersolen, aber auch die von kleinen kolloiden Silberteilen in Bromsilber. Es konnte bewiesen werden, daß die Verfärbung der Anwesenheit der zuletzt genannten Teilchen zuzuschreiben ist: wenn man dem blauen Sol vorsichtig neutrales Thiosulfat zusetzt, wird das Bromsilber vom photolytischen Silber abgeschält; die blauen Sole zeigen wieder die gelbe Färbung von hochdispersen Silber-Hydrosolen. Für ein besseres Verständnis dieses sekundären Prozesses wären weitere Beobachtungen wünschenswert. Im wesentlichen scheint folgendes vorzugehen: Die Entfärbung der Sole ist nicht vollständig (Genaueres s. S. 430; 2 A). Der langlebige Rest der Färbung sensibilisiert das Sol für schwaches Licht, und die Bildung kolloider Ag-Teilchen schreitet fort, wobei nur die langlebigen erhalten bleiben; gleichzeitig tritt der von *Kolthoff* als Zementierung beschriebene Vorgang ein: die Bromsilberteilen wachsen zusammen und umschließen die Silberteilen, die im neuen Medium die blaue Durchsichtsfarbe ergeben.

II. Messungen und ihre Deutung.

1. Experimentelle Technik.

Die Hauptschwierigkeit der Messung lag in der Tatsache, daß die Spektralbereiche, die für die Absorptionsmessung und für die Hervorbringung der photochemischen Reaktion selbst benützt werden müssen, einander weitgehend überlappen. Das zur Verfärbung dienende Licht muß ziemlich intensiv sein, und die unvermeidliche Lichtstreuung durch die Sole stört die Messung, für die ein weit schwächeres Licht benützt werden muß. Diese Schwierigkeit wurde dadurch überwunden, daß das Meßlicht periodisch schnell unterbrochen und zur Messung ein auf diese Frequenz abgestimmter Verstärker benützt wurde⁵⁾

⁵⁾ Diese heute weitverbreitete Methode war, als wir sie zu benützen angingen (1934), wahrscheinlich neu.

(der natürlich auf das [mit Gleichstrom betriebene] gestreute Meßlicht nicht ansprach). Siehe Beschreibung von Abb. 3.

Ziemlich gute Konstanz des verfärbenden Quecksilberlichtes wurde durch Eisen-Wasserstoff-Widerstände erreicht; die Schwankungen wurden mittels einer Sperrschichtzelle kontrolliert und überschritten nicht 30%. Zur Änderung der Intensität des Quecksilberlichtes dienten Drahtnetze, deren Absorption sorgfältig gemessen und auf Wellenlängenunabhängigkeit geprüft worden war.

Eine Serie von Messungen wurde mit einer anderen Meßanordnung ausgeführt, die zwei Sperrschichtzellen benutzte: die eine Zelle wurde von Streulicht und von dem durch das Sol durchgelassenen Licht getroffen; die zweite Zelle war über der ersten so angeordnet, daß nur das gestreute Licht auf sie fiel; sie wurde zur Kompensation des Streulichteffectes benutzt. Die Resultate beider Anordnungen stimmten gut überein.

Um strenge Proportionalität zwischen Reaktionsprodukt und dem gemessenen Absorptionskoeffizienten zu sichern, wäre eigentlich monochromatisches Licht nötig gewesen. Dieses war nicht verfügbar. Dennoch waren die Resultate auch quantitativ durchaus brauchbar, da der zur Messung benutzte Wellenlängenbereich sehr eng war⁶⁾ und recht genau mit dem ziemlich flachen Absorptionsmaximum der Sole zusammenfiel. Eine Serie von Messungen an hochdispersen

stabilen Silber-Hydrosolen in verschiedenen Konzentrationen ergab strenge Proportionalität zwischen Extinktion und Konzentration. Diese Versuchsserie wurde wiederholt zur Kontrolle der Meßanordnung verwendet (Abb. 4).

⁶⁾ Er war gegen lange Wellen durch ein blaues CuSO_4 -Filter und den Empfindlichkeitsbereich der Photozelle abgegrenzt, gegen kurze Wellen durch ein Gelatinefilter und auch durch die Energieverteilung der Lichtquelle. Leider besitzen wir keine genauen spektralen Daten.

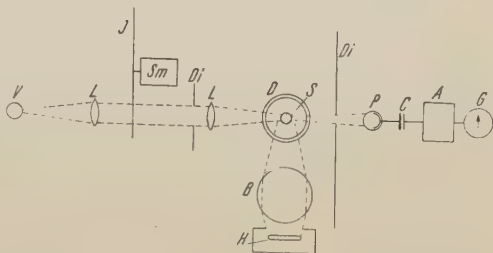


Abb. 3. Meßanordnung: *V* Meßlichtquelle, *L* Linsen, *Di* Schirme, *Sm* Motor für den rotierenden Sektor, *D* großer Becher, gefüllt mit einer kalten Lösung von KBr-NO_3 (gleicher Brechungsindex mit dem Sol), *S* kalibrierte Epruvette (gefüllt mit Sol), *H* Quecksilberlampe, *B* Schusterkugel, *P* Photozelle, *C* Kondenser, *G* Galvanometer.

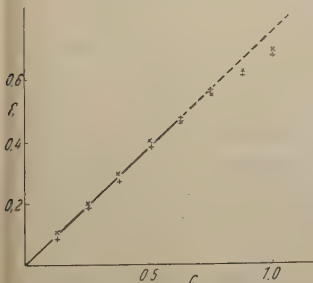


Abb. 4. Eichung der Meßanordnung mittels hochdisperser Silbersole in willkürlichen Einheiten; Lichtabsorption des Sols.

Die Genauigkeit der Meßwerte ist beschränkt durch den optischen Defekt der Absorptionsgefäße, durch die Schwankungen des Quecksilberlichtes, hauptsächlich aber durch die Schwierigkeit der genauen Reproduktion der Sole.

Tabelle 1. Reproduzierbarkeit der Verfärbung (Schwärzung): ϵ .

Verschiedene Proben der für einen Tag bereiteten Sol- menge ϵ	Durchschnittswerte eini- ger Serien; Sol an ver- schiedenen Tagen bereitet ϵ
0,406	0,619
0,405	0,618
0,445	0,633
0,418	0,606
0,408	0,603
0,407	0,616
0,416	0,626
	0,625
Durchschnitt: 0,415	0,619

Tab. 1 gibt Beispiele für die Reproduzierbarkeit, wie sie in einigen der späteren Serien von Experimenten erreicht wurde.

Einige naheliegende Kontrollversuche lieferten folgende Ergebnisse:

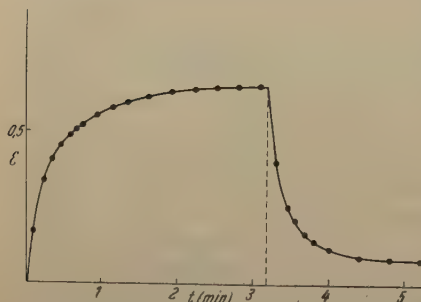


Abb. 5. Verfärbung und ihr Rückgang. Erste Meßserien. Die Verfärbung erreicht keinen wirklichen Sattwert; die Entfärbung ist unvollständig.

Wenn das Sol ohne Beimischung von Hydrochinon dem Quecksilberlicht ausgesetzt wurde, war keine Verfärbung meßbar.

Die spontane Koagulation während der zu einer Meßreihe nötigen Zeit war nicht nachweisbar.

Das zur Absorptionsmessung verwendete Licht selbst erzeugte keine meßbare Färbung.

2. Der Reaktionsverlauf.

A. Abb. 5 zeigt den Verlauf der Verfärbung und Entfärbung, wie er in den ersten Versuchsreihen gefunden wurde. Die Verfärbung setzt ohne „Trägheit“ ein. Das zeigt, daß die Koagulation des photolytisch gebildeten Silbers zu kolloidem Silber anfänglich sehr schnell vor sich geht. Der Verfärbungsprozeß verlangsamt sich dann beträchtlich; er erreicht aber

keinen wirklichen Sattwert, d. h. keinen stationären Zustand. Dementsprechend ist auch die Umkehrreaktion nicht vollständig; es bleibt ein merklicher Rest von Verfärbung. Dieser Verlauf zeigt offenbar, daß neben dem reversiblen Prozeß, den wir untersuchen wollen, ein irreversibler Prozeß stattfindet.

B. *Der Becquerel-Effekt.* Wie oben erwähnt, bewirkte das schwache Licht, das zur Messung verwendet wurde, keine merkliche Photolyse. Aber die Erscheinung, die in der Photographie als *Becquerel-Effekt* bekannt ist, legte die Vermutung nahe, daß das durch die Quecksilberbelichtung gebildete Silber oder ein kleiner Rest davon das Sol für das Meßlicht sen-

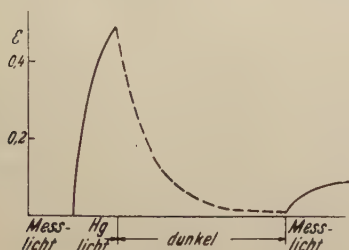


Abb. 6. *Becquerel-Effekt.* Zu Beginn des Experiments hat das Meßlicht keinen merklichen Einfluß auf das Sol. Nach Verfärbung durch Hg-Licht und Dunkelpause, während welcher die Verfärbung nahezu verschwindet, hat dasselbe Meßlicht eine deutliche photolytische Wirkung.

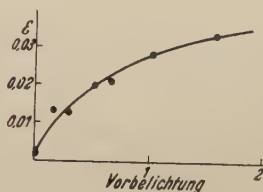


Abb. 7. *Becquerel-Effekt.* Der Einfluß der Intensität der Quecksilber-Vorbelichtung (willkürliche Einheiten) auf die „Empfindlichkeit“ für das Meßlicht (Färbung nach 30 Sekunden Dunkelpause).

sibilisieren könnte. In Emulsionen zeigt sich der *Becquerel-Effekt* am stärksten, wenn das Korn sehr fein und ungereift ist, und in Anwesenheit von Halogen-Akzeptoren aller Art. Tatsächlich zeigen unsere Sole einen sehr starken *Becquerel-Effekt* (Abb. 6). Abb. 7 zeigt quantitativ den Einfluß der vorangehenden Belichtung. Die Abhängigkeit der durch Belichtung mit dem Meßlicht erzeugten Färbung von der Restfärbung wird durch eine Kurve von ganz ähnlicher Form dargestellt. (Die Belichtungszeit und die Pause zwischen den einzelnen Belichtungen waren die gleichen in allen diesen Experimenten; nur die Intensität der Vorbelichtung wurde variiert.) Die Resultate sind ganz analog denen von *Eggert* und *Noddack* [17] bei ihrer Untersuchung des *Becquerel-Effekts* an Valenta-Emulsionen. Um den Einfluß dieses Effekts, der offenbar die nach langem Rückgang übrigbleibende stabile Färbung verursacht, möglichst auszuschalten, versuchten wir, die Belichtung durch das Meßlicht auf ein Minimum zu reduzieren. Die Meßlampe wurde nur für wenige Sekunden während jeder Ablesung eingeschaltet und die Zahl der Ablesungen auf das Nötigste be-

schränkt. Die folgende Tab. 2 zeigt die Wirkung dieser Vorichtsmaßnahmen.

Tabelle 2. Die Sole wurden mit Hg-Licht belichtet, bis eine Verfärbung (Schwärzung) von 0,28 erreicht war. Die rechte Kolonne zeigt die „restliche“ Verfärbung 220 Sekunden nach dem Ende der Belichtung. Die linke Kolonne zeigt, wie das Meßlicht verwendet wurde.

Meßlicht eingeschaltet	Restfarbe (Schwärzung) nach 220 Sekunden Dunkelheit
Während Verfärbung und Rückgang . . .	0,058
Nur während des Rückgangs	0,051
Nur während der Verfärbung	0,009
Nur zu Beginn und Ende des Versuchs .	0,001

Dieses Ergebnis zeigt, daß tatsächlich der größte Teil der beobachteten restlichen Verfärbung auf den *Becquerel*-Effekt zurückzuführen ist. Eine Spur von Verfärbung bleibt jedoch zurück, selbst wenn das Ausbleichen in vollkommener Dunkelheit vor sich geht. Auch in diesem Fall zeigt sich eine irreversible Verfärbung. Die Erscheinung der Blaufärbung der Sole (vgl. S. 428, § 6) ist eine spezielle Form dieses Effekts. Offenbar ist oder wird im Laufe der Regression ein sehr kleiner Teil des Reaktionsproduktes stabil genug, um eine sehr lange Zeit bestehen zu bleiben.

C. *Auto-Sensibilisierung*. Wie Abb. 10 zeigt, wird durch das Ausschalten des *Becquerel*-Effekts auch die Sättigung viel vollständiger. Trotzdem bleibt eine fortgesetzte langsame, aber merkliche Zunahme der Verfärbung auch unter den günstigsten Bedingungen beobachtbar.

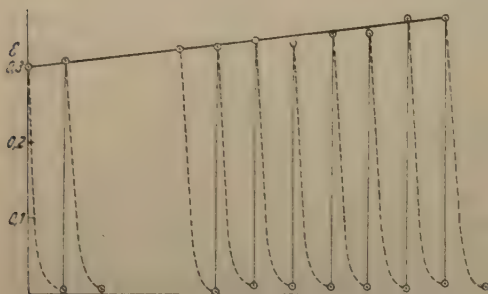


Abb. 8. Auto-Sensibilisierung. Wiederholte Färbung und Entfärbung erhöht die Empfindlichkeit. (Der Verlauf zwischen den Meßpunkten ist analog zu anderen Experimenten schematisch eingetragen.) Während zweier Perioden wurde keine Messung gemacht, um jeden Einfluß des Meßlichtes zu vermeiden.

Dies ist wahrscheinlich durch eine Auto-Sensibilisierung verursacht, die eine andere Form des *Becquerel*-Effekts sein mag: der wirksame Wellenlängenbereich des Quecksilberlichtes und die durch die Belichtung hervor-

gerufene Absorptionsbande fallen teilweise zusammen; während die Belichtung fortschreitet, macht ihr Produkt die langwelligen Komponenten des Quecksilberlichtes wirksamer. Abb. 8 zeigt

diesen Effekt. (Zweimal in dieser Meßreihe wurde alles Meßlicht vermieden.) Die Verwendung von monochromatischem Licht von kürzerer Wellenlänge für die Verfärbung würde es wahrscheinlich ermöglichen, diesen Effekt auszuschalten und einen „echten“ Sattwert zu erreichen. (Wir benützten anfänglich eine Extrapolationsmethode zur Subtraktion des anscheinend irreversiblen Prozesses. Es zeigte sich aber als ausreichend, die nach 120 Sekunden erreichte Verfärbung als Sattwert einzusetzen.)

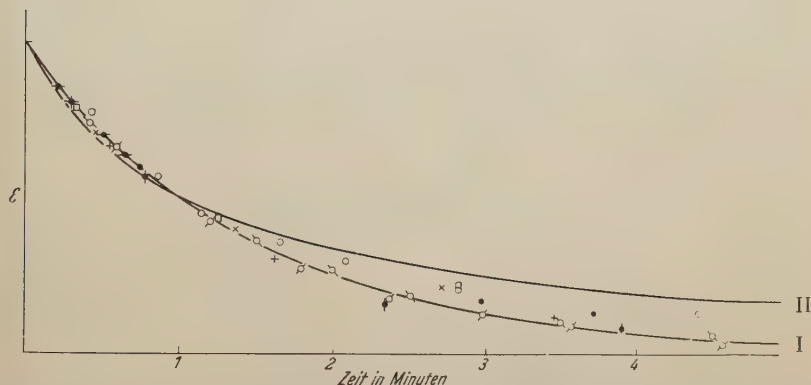


Abb. 9. Der Verlauf des Rückganges. Einige Meßserien, deren jede einzelne nur aus wenigen Punkten besteht (um den *Becquerel*-Effekt zu vermeiden; im Gegensatz zur Abb. 5). I und II: theoretische Kurven für die erste und zweite Ordnung der Rückgangsreaktion.

3. Der Verlauf der Reaktion.

Die Reaktionsordnung. Im folgenden versuchen wir eine Analyse der experimentellen Resultate zur Bestimmung der „formalen“ Ordnung der Rückgangsreaktion.

Zunächst berücksichtigen wir die *Form der Rückgangskurve*. Abb. 9 zeigt die experimentellen Daten im Vergleich mit den theoretischen Kurven für die erste und zweite Ordnung. Auf den ersten Blick scheinen die experimentellen Punkte besser mit der ersten Ordnung übereinzustimmen, aber offenbar genügt die Genauigkeit der Versuche nicht für eine klare Entscheidung.

Genauere Werte werden erhalten, wenn man die Anfangsgeschwindigkeit der Regression bei verschiedenen Anfangswerten der Verfärbung untersucht und so die Störung durch das Auftreten des stabilen Reaktionsproduktes verringert. Die verschiedenen Anfangswerte wurden durch Variation der Belichtungsintensität (bei gleichen Belichtungszeiten) erhalten.

Tab. 3 zeigt die Resultate von zwei Versuchsserien dieser Art. Man sieht, daß Konstanz der Halbwertszeit, die einer monomolekularen Reaktion entsprechen würde, in einem viel weiteren Bereich festgestellt werden konnte als in den Versuchen mit einfacher Regression. Das spricht stark dafür, daß es sich im wesentlichen um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Es gibt viele Möglichkeiten, das Überleben eines kleinen Teiles des Reaktionsproduktes zu erklären. Es mag sein, daß stabilere Silberteilchen tiefer im Bromsilber eingebettet sind. Dafür würde eine Verschiedenheit in der Farbe des Restes sprechen. Aber eine spontane Stabilisierung von Silberteilchen ist auch sehr wahrscheinlich. Ein analoger Prozeß ist tatsächlich an photographischen Emulsionen gefunden worden. Dabei mag es sich um das auch sonst oft beobachtete Wachsen

Tabelle 3. Rückgang nach Verfärbung mit verschiedener Belichtungsintensität.

Verfärbung ϵ	„Halbwertszeit“ in Sekunden
0.403	24
0.360	22
0.330	19
0.215	24
0.067	20
0.063	20

von größeren Silberkörnern auf Kosten von kleineren handeln, oder um eine Stabilisierung der Silberkeime selbst. Es wäre möglich, daß ein Teil des für die Regression nötigen Reaktionsproduktes (z. B. Brom-Ionen oder -Atome oder Chinon, die normalerweise nahe dem Silber adsorbiert sind) in die Lösung abwandert.

Die Ordnung der Rückgangsreaktion beeinflußt auch das Verhältnis der Wirkung von Belichtungszeit (t) und Intensität (I) auf die Verfärbung. Für ein Verständnis dieses Einflusses sind aber einige allgemeine Annahmen über die Wirkung der Belichtung nötig.

Wenn wir das oben besprochene stabile Reaktionsprodukt vernachlässigen, so können wir versuchen, den Prozeß durch folgendes möglichst einfache Schema darzustellen:

$$\frac{dn}{dt} = f(I) - \beta n^p. \quad (1)$$

$f(I)$ wird wahrscheinlich einfach proportional zu I sein; p bedeutet die Reaktionsordnung und β die Geschwindigkeitskonstante der Umkehrreaktion.

Der stationäre Zustand ist gegeben durch:

$$n_{\infty} = \left(\frac{f(I)}{\beta} \right)^{1/p}. \quad (2)$$

Die Anfangsgeschwindigkeit der Verfärbung ist offenbar durch $f(I)$ gegeben. Es folgt aus der allgemeinen Lösung von Gl. (1), daß die Regression mit genau derselben Geschwindigkeit einsetzen sollte, wenn die Verfärbung den stationären Zustand erreicht hat. Für spätere Stadien des Prozesses aber sollte die Symmetrie des Verlaufes von Färbung und Entfärbung nur gelten, wenn die Entfärbungsreaktion von der ersten Ordnung ist, wie sich leicht aus Gl. (1) ableiten läßt. Wenn die Reaktion von der zweiten Ordnung ist, sollte sich die Verfärbung in

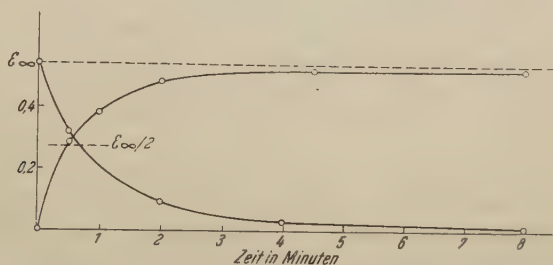


Abb. 10. Annähernde Symmetrie von Färbung und Entfärbung. Strenge Symmetrie ist nur für die einfachsten Fälle einer Reaktion erster Ordnung zu erwarten; für die zweite Ordnung sollte jedoch der Rückgang viel langsamer sein als die Färbung, abgesehen vom Beginn der beiden Vorgänge.

den späteren Stadien verlangsamen. Die formale „Halbwertszeit“ z. B. sollte in diesem Fall für die Entfärbung nahezu doppelt so lang sein als für die Verfärbung.

Allerdings gibt es Umstände, die die Symmetrie des Verlaufes im Falle einer Reaktion erster Ordnung stören könnten; diese Umstände würden die Reaktionsgeschwindigkeit in Richtung einer Reaktion zweiter Ordnung verschieben, z. B. wenn die Entfärbung beginnt, bevor der stationäre Zustand erreicht wurde, oder wenn das aktinische Licht irgendeinen Ausbleicheffekt (*Herschel-Effekt*)⁷⁾ zeigt. Der letztgenannte Effekt würde sich jedoch auch in den Anfangsstadien der Regression zeigen und ist daher unwahrscheinlich.

Die experimentellen Resultate (Abb. 10) zeigen ziemlich gute Symmetrie, nachdem der stationäre Zustand erreicht wurde. Die beobachteten Abweichungen können den eben diskutierten

⁷⁾ Dieser Effekt ist nicht direkt beobachtbar: Wirkung von langwelligem Licht, entsprechend dem *Herschel-Effekt* an photographischen Schichten, kommt nicht in Frage, da das Produkt der Photolyse in unserem Falle keine Absorption in diesem Bereich aufweist. In dem Wellenlängenbereich, in dem der Effekt an Solen auftreten könnte, wird er durch den *Becquerel-Effekt* verdeckt.

sekundären Effekten zugeschrieben werden. Alles in allem scheint es, daß auch diese experimentellen Werte besser zu einer Reaktion erster Ordnung passen.

Wenn wir nun annehmen $f(I) = \alpha I$, erhalten wir statt Gl. (2)

$$n_{\infty} = \left(\frac{\alpha I}{\beta} \right)^{1/p}. \quad (2.1)$$

Daher sollte, wenn die Regression eine Reaktion erster Ordnung ist, der Sattwert n_{∞} der Intensität des verfärbenden Lichtes proportional sein; im Falle der zweiten Ordnung sollte er nur mit deren Quadratwurzel zunehmen. Abb. 12 zeigt, daß die gemessene Intensitätsabhängigkeit (obgleich offensichtlich durch andere Effekte kompliziert) sicher besser mit der Annahme der ersten Ordnung übereinstimmt.

Die folgenden Überlegungen haben den Vorteil, von dem Einfluß der Belichtungsintensität, $f(I)$, unabhängig zu sein.

Während der ersten Sekunden kann der „Schwärzungs“-Prozeß jedenfalls mit genügender Näherung durch

$$n_t = f(I) t \quad (3.1)$$

dargestellt werden. Wenn wir die Werte n_t und n_{∞} für konstante Belichtungszeit, aber verschiedene Intensitäten vergleichen, erhalten wir

$$n_{\infty} = \text{const.} \times n(t)^{1/p}. \quad (3.2)$$

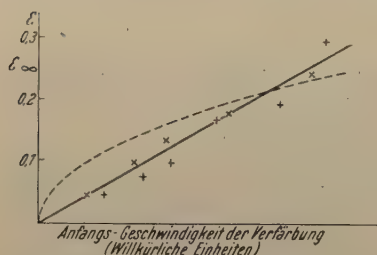


Abb. 11. Anfangsgeschwindigkeit der Verfärbung. Der Sattwert als Funktion der Verfärbungsgeschwindigkeit in den ersten Sekunden. I und II: theoretische Kurven für die erste und zweite Ordnung des Rückganges.

Wir haben zu wenig verläßliche Messungen, um diese Beziehung genau zu überprüfen, aber die vorhandenen Daten scheinen auch für die erste Ordnung zu sprechen, wie Abb. 11 zeigt.

Zusammenfassend ist zu wiederholen, daß die Regression eine Reaktion erster Ordnung zu sein scheint, wobei die Abweichungen den verschiedenen sekundären Effekten zuzuschreiben sind; doch werden weiterhin die wichtigeren Punkte

auch unter der Annahme behandelt werden, daß es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt, da die Daten nicht vollkommen schlüssig sind⁸⁾.

⁸⁾ Im Falle einer Fortführung dieser Untersuchungen wäre es wünschenswert, die Regression allein an Silbersolen zu studieren; ein von *Lumière* vorgeschlagener Prozeß (erwähnt S. 426, Anm. 3) zur Ausbleichung entwickelter Bilder mittels Chinon und KBr in saurer Lösung scheint mit unserer Regression nahe verwandt und könnte sicher mit ähnlichen Methoden untersucht werden.

4. Intensitätsabhängigkeit.

A. *Sachverhalt.* Auf Grund von Gl. (1) wäre Proportionalität zwischen Belichtungsintensität und Färbung zu erwarten. Die Vorversuche ergaben eine lineare Beziehung zwischen Verfärbung und Belichtungsintensität oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes der Intensität, aber keine Proportionalität unterhalb dieses Wertes. Dieses Benehmen würde es notwendig machen, die einfache und plausible Annahme $f(I) = \alpha I$ aufzugeben. Zunächst mußten daher alle möglichen experimentellen Fehler ausgeschlossen werden, die einen störenden Einfluß auf die Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit haben könnten. Z.B. die zylindrische Form der Eprouvetten, zusammen mit der endlichen Weite des Meßlichtbündels; inhomogene Belichtung der Sole, besonders die während des Versuches wachsende Absorption des verfärbenden Lichtes; der Mangel an Monochromasie. Aber es ist leicht, zu sehen, daß alle diese Einflüsse nur den umgekehrten Effekt haben könnten: eine Verflachung der Kurve mit zunehmender Intensität. Das Bestreben, den „Schwellenwert“ auszuschalten, führte zu einer verbesserten Versuchstechnik, aber gerade mit dieser zeigte sich das Phänomen nur um so deutlicher. Abb. 12 zeigt einige Meßserien, die zu verschiedenen Zeiten mit allen Vorsichtsmaßregeln erhalten wurden. Zur Kontrolle benützten wir die oben erwähnte zweite Meßanordnung (mit kompensierten Photozellen) und auch Messungen unmittelbar nach Beendigung der Belichtung.

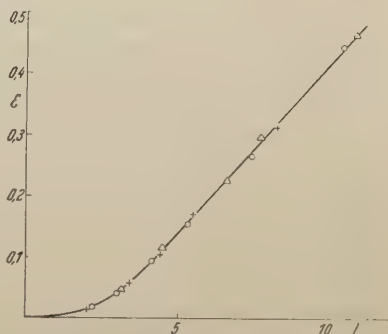


Abb. 12. Der Einfluß der Belichtungsintensität auf die Photolyse.

Alle Experimente ergaben dasselbe: Bestehen eines „Schwellenwertes“ und eine ziemlich genau lineare Beziehung im „Schwärzungs“-Bereich 0,06 bis mindestens 0,4. (Für höhere Werte machten sich die oben erwähnten Störungen geltend, und die Kurve wurde merklich flacher.)

B. *Diskussion.* Wir gehen wieder von den einfachsten formalen Annahmen aus:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha I - \beta n \quad (3)$$

mit der Lösung:

$$n = n_{\infty} (1 - e^{-\beta t}). \quad (3.3)$$

Um die Abweichung von (3.3) zu erklären, ist die Annahme notwendig, daß wenigstens einer der Parameter α und β nicht wirklich eine Konstante ist, sondern direkt oder indirekt eine Funktion von mindestens einer der Variablen ist. Es gibt natürlich viele formale Möglichkeiten für solche Annahmen. Wir wollen uns aber auf die Diskussion derer beschränken, die sehr einfachen physikalischen Hypothesen entsprechen.

a) Die einleuchtendste Annahme scheint zu sein, daß die oben beschriebene *Selbst-Sensibilisierung* für die Form der Beziehung zwischen ε und Belichtungsintensität verantwortlich ist. Diese Annahme wäre analog der Deutung, die z. B. von Weigert [18] für die anwachsende Steilheit der Schwärzungskurve von Auskopierpapieren gegeben wird. Es ist plausibel, daß diese Auto-Sensibilisierung eine ähnliche Abhängigkeit von der bereits erreichten Verfärbung zeigt, wie die für den *Becquerel-Effekt* in Solen und Auskopier-Emulsionen angegebene (s. S. 432, C).

Wenn wir die Form dieser Abhängigkeit angenähert durch irgendeine Funktion darstellen, die einen Sättigungswert mit starken Vorbelichtungen ergibt, und diese Funktion statt der Konstanten α einsetzen, so zeigt die abgeänderte Gl. (3) tatsächlich den entscheidenden Zug der experimentellen Kurve, nämlich einen Durchhang.

Wenn wir z. B. annehmen

$$\alpha(n) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{\gamma}{n}} \quad (4)$$

erhalten wir für den Sattwert:

$$n_\infty = \frac{\alpha_0}{\beta(I - I_0)} \quad (4.1)$$

wobei der „Schwellenwert“, das ist der Schnittpunkt der Geraden mit der x -Achse, durch $I_0 = \frac{\beta\gamma}{\alpha_0}$ gegeben ist.

Es gibt aber einen ernsten Einwand gegen diese Art der Interpretation der (I)-Kurve. Sie enthält die Annahme einer Induktionsperiode in der Verfärbungskurve, ε als Funktion der Belichtungsdauer. Im Anhang zeigen wir, daß eine Funktion $\alpha(n)$, welche die (I)-Kurve mit genügender Näherung wiedergibt, einen sehr deutlichen Wendepunkt im Verlauf der Verfärbungskurve und eine starke Verlangsamung in den Frühstadien der Verfärbung zeigen muß, was den experimentellen Resultaten widersprechen würde.

b) Wir wollen daher nun die Möglichkeit diskutieren, daß unser Phänomen mit einem anderen Grundzug des hier untersuchten Prozesses zusammenhängt.

Das beobachtete Reaktionsprodukt besteht nicht aus Atomen oder Molekülen, sondern ist ein sehr kleines Kolloid. Daher sind weder seine physikalischen noch seine chemischen Eigenschaften streng konstant⁹⁾, sondern hängen von der Teilchengröße ab.

Der augenfällige Unterschied zwischen ϵ als Funktion der Zeit und ϵ als Funktion der Intensität (der Belichtung) ist nur ein Extremfall des Phänomens, das in der Photographie als „Abweichung von der Reziprozitätsregel“ bekannt ist. Um diese Abweichung zu erklären, wurde oft eine Regression angenommen, aber nicht nachgewiesen. *Lüppo-Cramer* [19] und in neuerer Zeit *Webb* [20] benützten folgende einfache Erklärung: Größere Silberkeime sind stabiler als kleinere. (*Webb* [20] bezieht sich auf die *Van der Waals*-Kräfte¹⁰⁾, die für größere Keime ins Spiel kommen.) Um diesen Gedanken in Gl. (3) einzuführen, können wir annehmen, daß unter gewissen Bedingungen, z. B. während der Verfärbung, beginnend von $\epsilon = 0$ bis zum „Sattwert“, die durchschnittliche Größe der Silberteilechen eine Funktion der bereits anwesenden Silbermenge ist, d. h. eine Funktion der Verfärbung ϵ oder von n . Ihre Stabilität und daher der Koeffizient β wird dann eine Funktion von n sein (dabei darf man nicht vergessen, daß die genaue Form dieser Funktion nur unter den angegebenen Bedingungen gilt und nicht für einen stationären Zustand oder während der Regression). Was die Funktion $\beta(n)$ während der Verfärbung anlangt, können wir „a priori“ annehmen, daß die Stabilität mit wachsendem n zunehmen muß, sehr rasch für kleine n , aber langsam oder gar nicht, sobald größere Teilchen erreicht sind. Wir können dieses Verhalten analog zu Gl. (4) annähernd darstellen durch

$$\beta(n) = \beta_0 (\alpha/n + 1). \quad (5)$$

Dies ergibt, in (3) eingeführt, mit $I_0 = \frac{\alpha \cdot \beta_0}{\alpha}$ dieselbe lineare Beziehung:

$$n_\infty = \frac{\alpha}{\beta_0} (I - I_0). \quad (5.1)$$

Um eine besser begründete Näherung zu erhalten, können wir versuchen, die wohlbekannte *Thomson-Ostwald*-Formel, die

⁹⁾ Nach der *Mieschen* Theorie ist das Absorptionsspektrum annähernd gleich für Teilchen von verschiedenen, aber sehr kleinen Größen; dieser Tatbestand macht unsere Messungen möglich.

¹⁰⁾ Diese Hypothese sollte eine Hypothese von *F. N. Mott* ersetzen, der die Existenz einer kritischen Intensität annahm, die von einem kritischen Gleichgewichtsdruck der von den Silberkeimen durch die Wärmebewegung abgelösten freien Elektronen abhängen würde. Auch diese Hypothese würde unsere Resultate erklären. Wir stimmen aber mit *Webbs* Bemerkungen über diese beiden Hypothesen überein. [20.]

Löslichkeit und Teilchengröße in Beziehung setzt, als Schlüssel für die Form von $f(n)$ zu verwenden.

Wenn man Proportionalität, zwischen der Löslichkeit der Teilchen und der Geschwindigkeit ihres Zerfallens einerseits und zwischen n und dem Volumen der Teilchen andererseits, annimmt, wird das experimentelle Resultat gut wiedergegeben, und zwar im Bereich von $\varepsilon = 0,035$ bis zu den höchsten beobachteten ε -Werten; diese quantitative Übereinstimmung darf nicht überschätzt werden, da sie mit ziemlich willkürlichen Annahmen erhalten wird.

Wie im Falle der ersten Hypothese muß nun wieder geprüft werden, ob die obige „Stabilisierungs“-Hypothese mit dem beobachteten Verlauf der Reaktion $\varepsilon(t)$ vereinbar ist. Gl. (5) würde wieder eine deutliche Induktionsperiode ergeben; diese Gleichung ist — wie übrigens auch Gl. (4) — für kleine Werte von n nicht brauchbar (auch eine auf die *Thomson-Ostwald*-Gleichung gegründete Formel versagt notwendigerweise in diesem Bereich). Daher müssen wir wieder dieselbe Methode verwenden wie bei der ersten Hypothese: wir geben im Anhang einen allgemeinen Beweis, daß eine Funktion $\beta(n)$, die eine brauchbare Darstellung der beobachteten $\varepsilon(I)$ -Kurve erlaubt, für kleine Werte von ε keinen Wendepunkt in der Verfärbungskurve $\varepsilon(t)$ ergibt und daher mit den experimentellen Ergebnissen gut vereinbar ist.

So scheint es höchst wahrscheinlich, daß der „Intensitätseffekt“ größtenteils von der Zunahme der Stabilität der Silberteilchen mit Zunahme ihrer Größe herrührt. Wir haben tatsächlich eine „reine Form“ des photographischen Phänomens vor uns, das als das Versagen der Reziprozitätsregel bei niedriger Intensität bekannt ist.

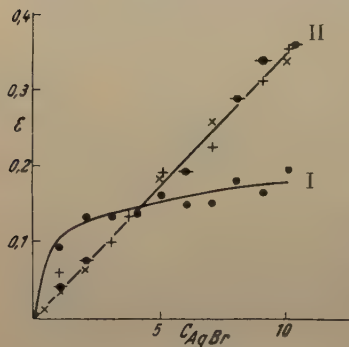


Abb. 13. Einfluß der Silberbromid-Konzentration. Kurve I: Sol verdünnt mit destilliertem Wasser. Kurve II: Sol verdünnt mit Elektrolyt, der das Solpartikel umgebende Medium aufrechterhält.

5. Einfluß von Konzentration.

A. Die Konzentration des Sols.

Die Beziehung zwischen Verfärbung und Sol-Konzentration sollte eine sehr einfache sein.

In der ersten Versuchsserie wurde die Konzentration des Hydrochinons festgehalten und die AgBr-Konzentration durch Verdünnung des Sols mit destilliertem Wasser variiert. Kurve I in Abb. 13 zeigt das Ergebnis: in einem ziemlich weiten Be-

reich (bis zu recht verdünnten Solen) bleibt die Färbung nahezu konstant. Dieses Ergebnis zeigt schlagend, daß wir es

mit einem typischen Oberflächeneffekt zu tun haben, da ja das Teilchenvolumen der AgBr-Konzentration proportional ist. Diese Art von Verdünnung ist für die Untersuchung einer wesentlich heterogenen Reaktion unzuweckmäßig: Die Verdünnung mit reinem Wasser verändert das die AgBr-Teilchen umgebende Medium, und infolge der raschen Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wird die Oberfläche eines Teiles ihrer negativen Ladung beraubt. Dadurch nimmt die Adsorption des Hydrochinons und daher die Sensibilisierung zu; dies kompensiert innerhalb eines bestimmten Bereiches die Abnahme der Konzentration des Bromsilbers. Um diesen Punkt zu überprüfen, benützten wir zur Verdünnung der Sole eine Lösung, die die Ionen-Konzentration (K^+ , NO_3^- , Br^-) aufrechterhält. Mit dieser Verdünnungsmethode erhielten wir Kurve II in Abb. 13, also die erwartete Proportionalität zwischen AgBr-Konzentration und Färbung. (Dieses einfache Resultat spricht auch für die Annahme der Proportionalität zwischen ϵ und der Menge von photolytisch gebildetem Silber und rechtfertigt so die benützte experimentelle Methode.)

B. Die Hydrochinon-Konzentration. Die Resultate für die Abhängigkeit der Verfärbung von der Hydrochinon-Konzentration sind in Abb. 14 gegeben. Man sieht, daß sie weit weniger einfach sind: die Färbung ändert sich nur um einen Faktor von ungefähr 7, wenn die Hydrochinon-Konzentration im Bereich von 1 : 20000 variiert. Um dies zu verstehen, muß man folgende Umstände in Rechnung ziehen: 1. Es

ist sicherlich nicht das neutrale Hydrochinon-Molekül für die Sensibilisierung verantwortlich, sondern sein ein- oder zweiwertiges Ion. In unseren Lösungen von sehr kleiner Pufferkapazität wird die Konzentration z. B. des einwertigen Ions etwa mit der Quadratwurzel der zugefügten Menge Hydrochinon zunehmen, d. h. in einem Bereich von 1 : 140. Die sehr kleine Konzentration des zweiwertigen Ions wird sich noch weniger verändern. 2. Es

ist wahrscheinlich nicht die Gesamtmenge dieser Ionen, die bei der tatsächlichen „Sensibilisierung“ mitwirkt¹¹⁾, sondern es sind nur jene, die an der Kornoberfläche adsorbiert sind. Ihre Anzahl ändert sich in anderer Art als die Gesamtmenge. Die Kurve in Abb. 14 zeigt, daß ϵ als Funktion der Kon-

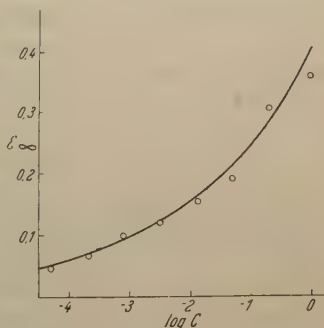


Abb. 14. Einfluß der Hydrochinon-Konzentration. Logarithmische Konzentrationsskala.

$$\epsilon = \text{const. } C^{0.211}$$

Form: Freundlich-Isotherme.

¹¹⁾ Dafür spricht auch die Reaktionsordnung.

zentration c annähernd die Form der *Ostwald-Freundlich'schen* Adsorptions-Isotherme hat:

$$\varepsilon = \text{const. } c^p. \quad (6)$$

Wenn für c die Konzentration des gesamten Hydrochinons eingesetzt wird, erhält der Exponent p den ungewöhnlich niedrigen Wert 0,21. Wenn man aber die Konzentration des einwertigen Ions einsetzt, ergibt sich der Wert 0,42, der in den üblichen Bereich fällt¹²⁾.

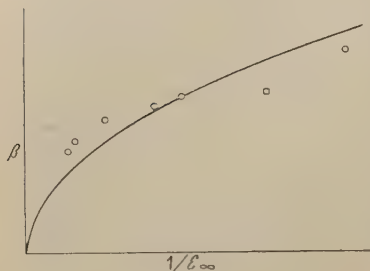


Abb. 15. Die Beziehung zwischen der Regressions-Geschwindigkeitskonstante und der Verfärbung (willkürliche Einheiten; beide sind durch Veränderung der Hydrochinon-Konzentration beeinflusst, aber die Verfärbung weit stärker als der Rückgang. — I und II sind theoretische Kurven. (Gleichungen (3), (4) und (7. 4); letztere erklärt den Tatbestand, daß das primäre Reaktionsprodukt weit weniger stabil ist als die durch Koagulation entstandenen kolloiden Silberfällchen.)

Das kann man als ein Zeichen dafür ansehen, daß es das *einwertige* Hydrochinon-Ion ist, welches als „chemischer Sensibilisator“ wirkt. Andererseits ist es ziemlich sicher, daß das zweiwertige Ion als *Entwickler* wirkt. (*T. H. James* [21] hat gezeigt, daß der Einfluß der Hydrochinon-Konzentration in einem reinen Hydrochinon-*Entwickler* in ganz analoger Weise verstanden werden kann, mit Hilfe der Adsorptions-Isotherme für die *zweiwertigen* Ionen.)

Unsere Ergebnisse lassen erwarten, daß der Zusatz von Pufferlösungen die Beziehung zwischen Verfärbung und Hydrochinon-Konzentration sehr vereinfachen würde; diese Versuche konnten wir aber nicht mehr ausführen.

zentration sehr vereinfachen würde; diese Versuche konnten wir aber nicht mehr ausführen.

6. Die Beziehung zwischen Empfindlichkeit und Regression.

Der Einfluß der Hydrochinon-Konzentration auf Verfärbung und Geschwindigkeit der Regression zeigt denselben Zug, der schon in der Einleitung erwähnt wurde: Die Sensibilisierung ist viel stärker, als man auf Grund der Abnahme der Geschwindigkeit der Regression erwarten würde. Abb. 15 zeigt z. B. eine Zunahme der Färbung um den Faktor 7, während die Halbwertszeit der Regression sich nur um einen Faktor 2 vermindert. Gl. (3.4) würde Gleichheit der beiden Faktoren fordern. Weder unsere Daten noch unsere Kenntnis des

¹²⁾ Es mag sein, daß auch das p_H , das mit der Hydrochinon-Konzentration zunimmt, die Empfindlichkeit der Sole merklich vermindert. Durch die Photolyse scheint das p_H zuzunehmen, wie einige Vorversuche ergaben, in Übereinstimmung mit analogen Ergebnissen, die *Mutter* [14] mit anderen Akzeptoren erhielt.

Reaktionsmechanismus genügen, um diese Beobachtungen quantitativ zu deuten; dasselbe gilt von den anderen Beispielen für starke Änderungen der Empfindlichkeit, bei denen sich die Geschwindigkeit der Regression nur wenig ändert. Es scheint jedoch wahrscheinlich, daß eine Erklärung wieder (wie in der Diskussion des Intensitätseffekts) gefunden werden kann, indem man die Stabilisierung des Reaktionsproduktes durch Koagulation berücksichtigt.

Unterscheiden wir, der Einfachheit halber, ein sehr unstabiles Primärprodukt (etwa Silber-Atome) und ein weit stabileres Sekundärprodukt (etwa kolloides Silber). Jedes Atom des Primärproduktes wird die Wahl haben zwischen Regression und Stabilisierung. Die Geschwindigkeit der Bildung des Sekundärproduktes und seine Gleichgewichtskonzentration werden stark von der Geschwindigkeit der Regression des Primärproduktes abhängen. Jeder Faktor, der die Regressionsgeschwindigkeit stark beeinflußt, wird auch starken Einfluß auf die Verfärbung haben. Derselbe Faktor mag aber die — viel langsamere — Geschwindigkeit der Regression des Sekundärproduktes nur wenig beeinflussen. Aber selbst bei einem ähnlich starken Einfluß auf die Regressionsgeschwindigkeiten beider Produkte kann die *beobachtete* Verfärbung weit stärker beeinflußt sein als die *beobachtete* Regression.

Hier folgt ein Beispiel für die formale Möglichkeit eines derartigen Vorgangs:

Nehmen wir an, daß die Absorption der n_1 -Atome des Primärproduktes im sichtbaren Spektralbereich vernachlässigbar ist, während es die n_2 -Atome des Sekundärproduktes sind, die wesentlich zur sichtbaren, meßbaren Verfärbung beitragen. Nehmen wir weiters an, daß die Regressionen von der ersten Ordnung sind (was die Beobachtungen — wenigstens für die „sekundäre“ Regression — nahelegen). Schließlich nehmen wir an, daß die Stabilisierung infolge eines Zusammenstoßes zwischen zwei Atomen des Primärproduktes stattfindet, und daß sie daher eine Reaktion zweiter Ordnung ist. Dann läßt sich dieser vereinfachte Prozeß beschreiben durch

$$\frac{dn_1}{dt} = \alpha I - \delta n_1 - \gamma (n_1^2) \quad (7.1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \gamma n_1^2 - \beta n_2 \quad (7.2)$$

Im stationären Zustand ist dann die Menge des sekundären Produktes gegeben durch

$$n_{2\infty} = \left(\frac{\gamma}{\beta}\right) n_1^2 \quad (7.3)$$

oder für nicht zu hohe Intensitäten angenähert durch

$$n_{2\infty} = \frac{\gamma \alpha^2}{\beta \delta^2} I^2. \quad (7.4)$$

Die Geschwindigkeit der beobachtbaren Regression ist gegeben durch β .

Die beobachtbare Verfärbung aber hängt sowohl von δ ab als auch von β , in diesem Beispiel sogar stärker von der Regressionskonstante δ des Primärproduktes.

Jeder beliebige Vorgang, der beide Konstanten im gleichen Verhältnis beeinflusst, wird so die Verfärbung viel stärker beeinflussen als die beobachtbare Regression:

$$n_{\infty} \sim \varepsilon_{\infty} = \frac{1}{\beta^3}.$$

Die Tatsache, daß Gl. (7.4) den experimentellen Punkten der Abb. 15 ziemlich gut entspricht, muß natürlich als Zufall angesehen werden.

Welches immer aber die Einzelheiten des Mechanismus sein mögen, das allgemeine Schema, für das die Gl. (7.1) und (7.2) als Beispiele dienen, würde es verständlich machen, daß die Regression des Primärproduktes den „Auskopiereffekt“ (die direkte Schwärzung) in Solen auch bei langer Belichtung verhältnismäßig niedrig hält, obwohl die Regression des Sekundärproduktes ganz langsam sein mag; ferner daß eine starke Sensibilisierung oder Desensibilisierung erreicht werden kann, indem man die primäre Regression beeinflusst.

Die Analogie dieser Erwägungen mit der Theorie des Intensitätseffekts — und damit des Versagens der Reziprozitätsregel bei niedriger Intensität — ist offenbar. Um klarzustellen, welche Bedeutung dieser Analogie beizumessen ist, wären weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen notwendig*).

Wir möchten auch an dieser Stelle den Herren Professoren *Stefan Meyer*, *Karl Przibram* und *Lee A. Dubridge* danken, die diese Arbeit in Wien, bzw. in Rochester, N. Y., ermöglichten.

*) *Anmerkung bei der Korrektur:* Eine neue Untersuchung von *J. H. Webb* zeigt, daß bei niedrigsten Intensitäten und langen Belichtungszeiten die Schwärzung eine Funktion des Quadrates der Intensität wird, wie es auf Grund der Gleichungen (7.1) und (7.2) zu erwarten wäre. Vgl. auch: *Albersheim*, J. Soc. Mot. Pict. Eng. 32, 73 (1939). Der Verfasser dankt Dr. *Webb* für Einsicht in sein Manuskript, das demnächst im Journ. O. S. A. erscheint.

Mathematischer Anhang.

Wir benützen als grundlegende Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = \alpha I - \beta n \quad (1)$$

Wir diskutieren die Annahmen:

- a) β ist eine Konstante, aber α ist eine Funktion von n : b) d ist eine Konstante, aber β ist eine Funktion von n :

$$\frac{dn}{dt} = \alpha(n) I - \beta n \quad (1a) \quad \left| \quad \frac{dn}{dt} = \alpha I - \beta(n) \cdot n \quad (1b)$$

Gleichgewicht:

$$n_{\infty} = \frac{I \alpha(n_{\infty})}{\beta} \quad (2a) \quad \left| \quad n_{\infty} = \frac{\alpha I}{\beta(n_{\infty})} \quad (2b)$$

Für jeden Wert von n gibt es einen Wert I^* von I , für den n den Sattwert n_{∞} annimmt:

$$I^*(n) = \frac{\beta \cdot n}{\alpha(n)} \quad \left| \quad I^*(n) = \frac{n \beta(n)}{\alpha}$$

Diese Gleichungen müssen der Kurve in Abb. 10 entsprechen. Die empirischen Funktionen $\alpha(n)$ und $\beta(n)$ sind dann gegeben durch

$$\alpha(n) = \frac{\beta \cdot n}{I^*(n)} \quad (3a) \quad \left| \quad \beta(n) = \frac{\alpha \cdot I^*(n)}{n} \quad (3b)$$

und Gl. (1) nimmt die Formen an:

$$\frac{dn}{dt} = \beta n \frac{I}{I^*(n)} - \beta n \quad (4a) \quad \left| \quad \frac{dn}{dt} = \alpha I - \alpha I^*(n) \quad (4b)$$

Ein Wendepunkt in der Lösung dieser Gleichungen, d. h. im Verlauf der Verfärbung, würde durch Differentiation von (4) erhalten werden. Dies ergibt für den Wendepunkt:

$$\frac{d\left(\frac{n}{I^*(n)}\right)}{dn} = \frac{1}{I} \quad (5a) \quad \left| \quad -\alpha \cdot \frac{d(I^*(n))}{dn} \cdot \frac{dn}{dt} = 0 \quad (5b)$$

bezugnehmend auf Abb. 12 und 16:

- a) Hier existiert offenbar ein Wendepunkt für nicht zu kleine Werte von I . b) Hier existiert offenbar kein Wendepunkt.

Die tatsächliche Form des Verlaufs der Färbung, wie sie sich aus jeder der beiden Hypothesen ergibt, ist gegeben durch das Integral von (4):

$$t = \frac{1}{\beta} \int_{n_0}^n \frac{I^*(n)}{n} \cdot \frac{dn}{I - I^*(n)} \quad (6a) \quad \left| \quad t = \frac{1}{\alpha} \int_{n_0}^n \frac{dn}{I - I^*(n)} \quad (6b)$$

Die Konstanten β , bzw. α und die Grenzwerte der Funktionen $\alpha(n)$, bzw. $\beta(n)$ sind durch den geradlinigen Teil der Abb. 12 gegeben und durch den direkt beobachteten Wert von β .

Unter Benützung dieser Werte können die Integrale graphisch ausgewertet werden. Die Resultate sind in Abb. 16 gegeben. Sie zeigen die Gestalten der Verfärbungskurven, die notwendig folgen, wenn man die $\epsilon(I)$ -Kurve (Abb. 12) a) durch die Hypothese der Auto-Sensibilisierung erklärt, oder b) durch die Hypothese einer Teilchenstabilisierung mit wachsendem n .

Offenbar ist nur die zweite Hypothese (b) mit dem experimentellen Befund vereinbar.

Der offensichtlich fragmentarische Charakter dieser Arbeit erfordert ein Wort der Entschuldigung.

Sie wurde als Doktorarbeit von A. U. am Institut für Radiumforschung begonnen. Infolge des Einmarsches von Hitler in Wien, März 1938, mußte sie plötzlich aufgegeben werden. Erst 1941 konnten wir diese Arbeit an der Universität Rochester wiederaufnehmen, doch nach wenigen Monaten

mußte sie wieder eingestellt werden zugunsten einer dringenderen für das National Defence Research Committee der Vereinigten Staaten.

Ursprünglich war geplant, die große und anscheinend wohldefinierte Oberfläche der Halogensilberteilchen in Hydrosolen für eine Untersuchung jener heterogenen Oberflächenreaktionen zu benützen, die für den photographischen Prozeß entscheidende Wichtigkeit besitzen; es war geplant, stufenweise vorzugehen: von den reinen Solen, durch Beifügung von Schutzkolloiden, Sensibilisatoren usw., zu einfachen photographischen Emulsionen. Durch Hinzufügen dieser Stoffe in verschiedenen Stadien des photographischen Prozesses hofften wir, mehr über ihre Rolle in diesem zu erfahren. Nur ein Bruchteil dieser Pläne kam zur Durchführung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit einem etwas unerwarteten Teilproblem, das verhältnismäßig ausführlich, wenngleich einseitig, bearbeitet wurde. Wir teilen unsere Versuchsergebnisse mit, soweit die verfügbaren Aufzeichnungen es erlauben, und verbinden sie durch einige

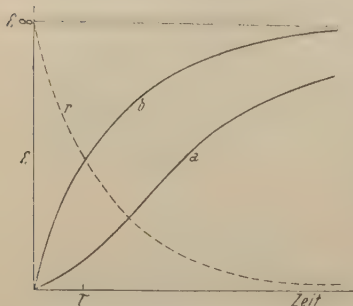


Abb. 16. Die Auto-Sensibilisierungs- (a) und die Stabilisierungs- (b) Hypothesen. Wenn diese beiden Hypothesen verwendet werden, um den Belichtungsintensitätseffekt (Abb. 12) zu erklären, folgt aus ihnen ein Verlauf des Verfärbungsprozesses entsprechend Kurve a, bzw. b. (Kurve r gibt den Verlauf der Entfärbung wieder.)

sehr allgemein gehaltene theoretische Formulierungen, die die Versuche lenkten. Wir hoffen, daß diese Mitteilung mehr ins einzelne gehende Erklärungen und weitere experimentelle Arbeit anregen werde. Der Text dieser Mitteilung ist eine gekürzte Rückübersetzung einer im Sommer 1941 geschriebenen englischen Version.

Literatur.

- [1] A. Lottermoser, Koll. Z. **36**, 230 (1926).
- [2] Y. I. Bokinik u. Z. A. Iljina, Phys. chim. Acta U. S. S. R. **3**, 383 (1935).
- [3] A. J. Rabinowitsch, Z. wiss. Phot. **33**, 57 (1934).
- [4] S. E. Sheppard, Theory of the Photographic Process (1907).
- [5] K. Fajans u. Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. **105**, 273 ff. (1923).
- [6] H. Kieser u. E. Mutter, Z. Phot. **26**, 193 (1928/29).
- [7] P. Feldmann u. A. Stern, Z. physikal. Ch. **12**, 467 (1931).
- [8] R. Luther, Z. physikal. Ch. **30**, 628 (1899).
- [9] G. Ollendorff u. R. Rhodius, Z. wiss. Phot. **35**, 81 (1936).
- [10] A. P. H. Triebell, F. L. Richter u. S. E. Sheppard, Phot. Journal **62**, 407 (1922).
- [11] W. Hoff u. F. Urbach, Anz. Akad. Wiss. Wien 1935.
- [12] G. Schwarz u. F. Urbach, Z. wiss. Phot. **31**, 77 (1932).
- [13] K. Fajans u. Mitarbeiter, Z. Elektrochem. **28**, 499 (1922).
- [14] E. Mutter, Z. wiss. Phot. **26**, 193 (1928/29).
- [15] M. Blau u. H. Wambacher, Nature **134**, 538 (1934).

- [16] *M. Thurston u. J. M. Blair*, Journ. O. S. A. **28**, 348 (1938).
- [17] *J. Eggert u. W. Noddack*, Z. Physik **31**, 322 (1925); **58**, 681 (1929).
- [18] *F. Weigert u. W. Scholler*, Berliner Akad. Ber. 1921, S. 641.
- [19] *H. Lüppo-Cramer*, Koll. Z. **78**, 344 ff.; **79**, 218—219 (1937).
- [20] *J. H. Webb*, Journ. O. S. A. **26**, 367 (1936); **28**, 249 (1938).
- [21] *T. H. James*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 648 u. 2379 (1939); **62**,
536 (1940); s. auch Artikel in J. Phys. Chem. 1940—47.
- [22] *F. Urbach*, IX. Internat. Photogr. Kongreß, Paris 1935, p. 432—437.

Bestimmungen des Heliumgehaltes von Steinsalzproben^{*)}.

Von

Berta Karlik und Fritz Kropf-Duschek. Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 23. September 1949.)

Es ist oftmals darauf hingewiesen worden, daß der Heliumgehalt von Steinsalzproben durch das heute darin nachweisbare Radium nicht erklärt werden kann [1]. Nach den ersten Bestimmungen von *R. J. Strutt* [2] und den klassischen Untersuchungen von *Paneth* und *Peters* [3] wurde das Problem auch in Wien von *F. Koczy* [4] aufgenommen, insbesondere in Hinblick auf die Entstehung des blauen Steinsalzes, das hier eingehend von *K. Przißram* und seinen Mitarbeitern studiert worden war. Anschließend an die Bestimmungen von *Koczy* wurden noch einige weitere Analysen durchgeführt. Es schien vor allem sehr wünschenswert, im Gegensatz zu allen früheren Untersuchungen Material zu verwenden, das geologisch streng definiert war, da die Unterscheidung zwischen primärem und sekundärem Salzgestein und die Bildungsweise des letzteren für das Problem von ausschlaggebender Bedeutung ist. Herrn Direktor Dr. *J. D'Ans* von der Kali-Forschungsanstalt Berlin, der mit besonderem Nachdruck auf diese Umstände hingewiesen hat, verdanken wir eine Serie sorgfältig ausgewählter Stücke einer interessanten Stelle in „Heiligenroda“ (Werra-Gebiet), wo unmittelbar nebeneinander primäres Steinsalz, weißes und blaues sekundäres und Carnallit auftreten¹⁾. Die Radium- und Uranbestimmungen an denselben Proben sind bereits vor längerer Zeit an anderer Stelle [5] veröffentlicht worden. Bezüglich der ebenfalls 1939/40 erfolgten Heliumanalysen ist dies bisher aus äußeren Gründen unterblieben; im folgenden soll nun kurz darüber berichtet werden.

^{*)} Herrn Prof. Dr. *Karl Przißram* zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ Die Stelle ist genau bezeichnet durch: First Mitte Querort 47, 80 m westliche Strecke 28, Nordosten, erste Sohle „Heiligenroda“. Nach den reichen Erfahrungen von Dr. *J. D'Ans* [6] ist kein blaues Steinsalz bekannt, das nicht an einen Riß oder an eine Spalte gebunden wäre, durch die in verhältnismäßig jungen geologischen Zeiten Laugen (Thermalwässer) durchgeflossen sind.

Methodisches. Die Heliumbestimmungen wurden mit der von *Koczy* aufgestellten Apparatur nach der *Paneth*schen Methode durchgeführt. Leider stellte sich heraus, daß bei den Versuchen von *F. Koczy* eine Fehlerquelle unterlaufen war, die durchgehend zu hohe Werte vorgetäuscht hatte. Sie bestand darin, daß beim Schliff der Quarzkapillare, in der gleichzeitig mit der spektroskopischen Prüfung die letzte Reinigung des Gases durch die Entladung erfolgte, ein kleines totes Volumen auftrat, das durch den Quecksilbermeniskus gebildet wurde, wie in der Abb. 1 angedeutet. Der Wasserstoffgehalt dieses abgesperrten Teiles der Gasprobe wurde nicht durch den clean up-Effekt der Entladung in der Kapillare entfernt und verfälschte bei der Wiedervereinigung mit der Hauptmenge beim Einlassen in das Pirani-Manometer die Heliumbestimmung beträchtlich. Die Werte von *Koczy* müssen daher als unrichtig zurückgenommen werden.

Sobald dieser Sachverhalt erkannt war, wurde die beschriebene Fehlerquelle dadurch eliminiert, daß am Quarzrohr unterhalb der Kapillare durch eine kugelförmige Erweiterung ein größeres Volumen geschaffen wurde, so daß das Verhältnis des toten Volumens zu dem in der Kapillare abgeschlossenen Teil der Probe viel günstiger wurde. Überdies aber wurde nach dem Entfernen des Wasserstoffes im Hauptvolumen der im toten Volumen verbliebene Rest mit der Hauptmenge wiedervereinigt, der clean up-Effekt nochmals durchgeführt und dieser Vorgang so oft wiederholt, bis sich nach der Wiedervereinigung keine Wasserstoffspuren mehr zeigten. Die unter diesen Bedingungen durchgeführten Messungen ergaben wesentlich geringere Heliumwerte, als sie *F. Koczy* angegeben hatte. Sie sind in der Tabelle zusammengestellt und stehen größenordnungsmäßig in bestem Einklang mit den Bestimmungen von *F. Paneth*, der an Proben verschiedener Herkunft folgende Werte erhalten hatte: 1, 1, 5, 10, 30, 70. 10^{-8} cm³/g NaCl.

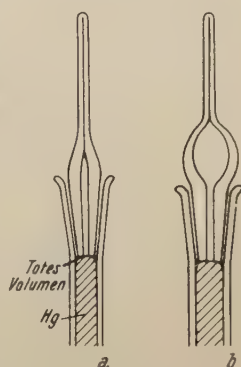


Abb. 1

Ergebnisse. Bei den Proben von „Heiligenroda“ scheint eine Zunahme des Heliumgehaltes mit dem Alter vorzuliegen. Bei den Staßfurter Proben ist das Verhältnis umgekehrt. Die Bildung der jüngeren Lager ist dort nach Untersuchungen von *J. D'Ans* [6] allerdings auch durch einen wesentlich anderen Prozeß erfolgt als im Werra-Gebiet. So gering die von uns gefundenen Heliumwerte an und für sich sind, scheinen sie immer noch hoch im Vergleich zum Radium-, bzw. Urangehalt, wie er an den

gleichen Proben von *E. Kemeny* [5] bestimmt wurde. In der letzten Spalte der Tabelle sind die berechneten Heliumwerte eingetragen, die sich auf Grund der Uranwerte von *E. Kemeny*

Tabelle.

Bezeichnung nach <i>D'Ans</i>	Beschreibung der Probe	Fundort	He-Gehalt in $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$		U-Gehalt in 10^{-10} g/g
				ber.	
Probe 11	Oberes Salzgestein, an das sich die Umwandlungszone anschließt (primär)	Heiligenroda	18	(3,5)	7,3
Probe 12	Steinsalz, Übergang von der Randzone zum grob-spätigen Steinsalz . .	"	14		6,0
Probe 13	Blaues Steinsalz, angrenzend an Carnallit (14) und an (15) . . .	"	8,3 8,0	(0,2)	3,5
Probe B	Steinsalzwürfel, z.T. eingebettet in Carnallit (Hauptschlottenzone)*).	"	8,2		2,6
Probe 15	Grobspätiges Steinsalz am Rand zu (13) und (14) (sekundär) . . .	"	5,5	(0,3)	6,3
Probe 9	Älteres Salz	Staßfurt	6,4	(4,0)	8,8
Probe 33	Jüngeres Salz	"	14 15		5,7
—	Weißes Salz (sekundär)	"	13		3,5

*) Verwandt mit (13).

berechnen, unter der Annahme, daß das primäre Gestein (aus der Zechsteinzeit) ein Alter von etwa 400 Millionen Jahren hat, die sekundären Bildungen zur gleichen Zeit wie die Basaltausbrüche der Röhn (Miozän) entstanden sind und ein Alter von ungefähr 40 Millionen Jahren besitzen (*J. D'Ans* [6]). Der

Vergleich mit den experimentell gefundenen Werten zeigt, daß die Frage nach dem Ursprung des Heliums im Steinsalz noch immer nicht als geklärt angesehen werden kann.

Literatur.

- [1] *H. J. Born*, Naturwiss. **24**, 73 (1936); *B. Karlik*, Mikrochemie **27**, 216 (1939).
- [2] *R. J. Strutt* (Lord Rayleigh), Proc. Roy. Soc. **81**, 278 (1908).
- [3] *F. Paneth* u. *K. Peters*, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 188 (1929).
- [4] *F. Koczy*, Wien. Ber. Mitt. d. Rad.-Inst. Nr. 427 (1939).
- [5] *E. Kemeny*, Wien. Ber. **150**, 193 (1941). Mitt. d. Rad.-Inst. Nr. 442.
- [6] Briefliche Mitteilung vom 21. Februar 1939.

Über ein natürliches System von Abschirmungskonstanten und effektiven Quantenzahlen*).

Von

K. W. F. Kohlrausch.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. April 1949.)

Die Theorie (vgl. auch die anschließende Notiz von *O. Theimer*) lehrt, daß man eine Anzahl wichtiger Atomeigenschaften — z. B. die Elektronenbahnradialen, die diamagnetische Suszeptibilität, die Polarisierbarkeit — berechnen kann, wenn die Effektivwerte für die Kernladung $Z^* = Z - \sigma$ (σ — Abschirmungskonstante) und für die Hauptquantenzahl n^* bekannt sind. Hier wird gezeigt, daß sich aus den Ionisierungsspannungen der Atome und Ionen ein (n^*, σ) -System ableiten läßt, das allen Anforderungen genügt.

§ 1. *Einleitung.* Soweit meine Literaturkenntnis reicht, ist der nachfolgend angegebene einfache Weg, eine Anzahl wichtiger Atomeigenschaften zum mindesten näherungsweise aus dem nun vorliegenden Zahlenmaterial über die Ionisierungsspannung A zu ermitteln, bisher noch nicht oder nicht konsequent beschritten worden.

In bezug auf dieses Zahlenmaterial stütze ich mich im wesentlichen auf die Ergebnisse einer 1938 bei *J. A. Wasastjerna* ausgearbeiteten Dissertation von *Eugenie Lisitzin*¹⁾ (im weiteren abgekürzt zitiert als *E.L.*), die zwar in den physikalischen Berichten referiert wurde, aber anscheinend wenig Beachtung gefunden hat. Mindestens ist sie weder in der Monographie *Brieglebs*²⁾ erwähnt, noch scheint der Verfasser des jüngsten zu meiner Kenntnis gekommenen Beitrages³⁾ zu diesem Thema

*) Herrn Prof. Dr. *Karl Przibram* zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ *E. Lisitzin*, Über die Ionisierungsspannungen der Elemente in verschiedenen Ionisierungszuständen, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys.-Math. X/4, S. 1—121 (1938).

²⁾ *G. Briegleb*, Atome und Ionen, Hand- und Jahrb. d. chem. Physik 2, I A.

³⁾ *W. Finkelnburg*, Ionisierungsspannung und Elektronenabschirmung im periodischen System, Z. Naturforschg. 2 a, 16 (1947).

von ihr gewußt zu haben. Auch ich selbst wurde erst durch den Hinweis im „Taschenbuch“⁴⁾ auf sie aufmerksam.

§ 2. *Disposition der vorliegenden Abhandlung:* In *Abschnitt I* wird an Hand eines vereinfachten, sozusagen stilisierten Atoms über die einschlägigen Verhältnisse ein zeichnerischer Überblick gegeben; er erweist sich u. a. als nützlicher Führer bei manchen späteren Überlegungen. In *Abschnitt II* wird jenes der Arbeit von *E. L.* entnommene Zahlenmaterial zusammengestellt (Tab. 2, Sp. 3, 4, 5), aus dem das für alles Weitere grundlegende „natürliche System“ von Werten für die effektive Quantenzahl n^* und die effektive Kernladung $Z^* \equiv Z - \sigma$ (σ = Abschirmungskonstante) gewonnen wird. Dabei wird der Versuch gemacht, auch für die von *E. L.* nicht behandelten isoelektronischen Gebilde mit $N = 55$ bis 68 Elektronen (Einbau der 4 f -Schale bei den seltenen Erden) auf einem Umweg Näherungswerte zu ermitteln. Die so erhaltenen n^* - und σ -Werte werden in erster Linie zur Bestimmung von „wahren“ Atom- und Ionenradien verwendet (*Abschnitt III*, Abb. 2). Daß diesem Vorgehen ein guter physikalischer Sinn zukommt, wird dadurch erwiesen, daß für alle Atomeigenschaften, die von diesen Radien abhängen, mit dem gleichen System von (n^* , σ)-Zahlen unter vereinfachenden Voraussetzungen vernünftige Näherungen berechnet werden können: *Abschnitt IV* Elektronenverteilung in den Atomhüllen, V $K\alpha$ - und $K\beta$ -Röntgenemission, VI diamagnetische Suszeptibilität χ , VII Polarisierbarkeit α , $VIII$ Produkt der *van der Waalsschen* Konstanten $a \cdot b$ bei Edelgasen.

I. Überblick an Hand einer ersten Näherung.

§ 3. *Legende zu Abb. 1.* In bekannter Art (*Moseley*) wird von den \sqrt{A} -Werten ausgegangen; diese werden für die ersten acht Ionisierungsstufen A_I bis A_{VIII} für jedes durch die Kernladungszahl Z definierte Atom als Ordinaten eingetragen. Es erweist sich, daß die zu isoelektronischen Gebilden (gleiche Zahl N von Hüllenelektronen) gehörigen \sqrt{A} -Werte auf schwach gekrümmten Kurven liegen⁵⁾. Unter Vernachlässigung dieser Krümmung werden durch die zusammengehörigen \sqrt{A} -Werte zuerst nach Augenmaß „mittlere“ Gerade gelegt; Neigungen und Fußpunkte derselben liefern (vgl. w. u. Gl. (6)) sowie die Hilfsfigur rechts oben in Abb. 1) ein erstes Zahlensystem für n^* und σ . Der dabei zutage tretende gesetzmäßige Gang von n^* fordert zu einem Ausgleich der um die Geraden (unterer Teil der Abb. 1) schwankenden „Augenmaßneigungen“ heraus: Mit auf den Geraden liegenden n^* -Werten wurden die zu diesen Neigungen gehörigen mittleren σ -Werte rechnerisch bestimmt. Für das neutrale Atom ergeben sich in dieser Art Zahlen für Z^* , die im untersten Teil der Abb. 1 eingezeichnet sind.

⁴⁾ *J. D'Ans* u. *E. Lax*, Taschenbuch für Chem. und Phys., 1943. Abschnitt 244, „Ionisierungsspannung“, bearbeitet von *K. Birus*. In Tab. 2441 ist nicht ersichtlich gemacht, welche der für A_I bis A_{VIII} angegebenen Zahlen errechnet und welche beobachtet wurden (bezüglich A_I vgl. w. u. Tab. 2, Spalte 9 und 10). Auf zwei Fehler sei bei dieser Gelegenheit verwiesen: A_{VII} für Zn ist nicht 148,8, sondern 143,8; und was wesentlicher ist: A_I für Sb ist nicht 8,35, sondern 9,23.

⁵⁾ Dies wurde *Z. B.* schon von *Braunbeck*, *Z. Physik* 63, 20 (1930), bemerkt.

In allen Teilen der Abb. 1 ist angegeben, um welche bei der Ionisierung entfernten Elektronen, definiert durch Haupt- (n)

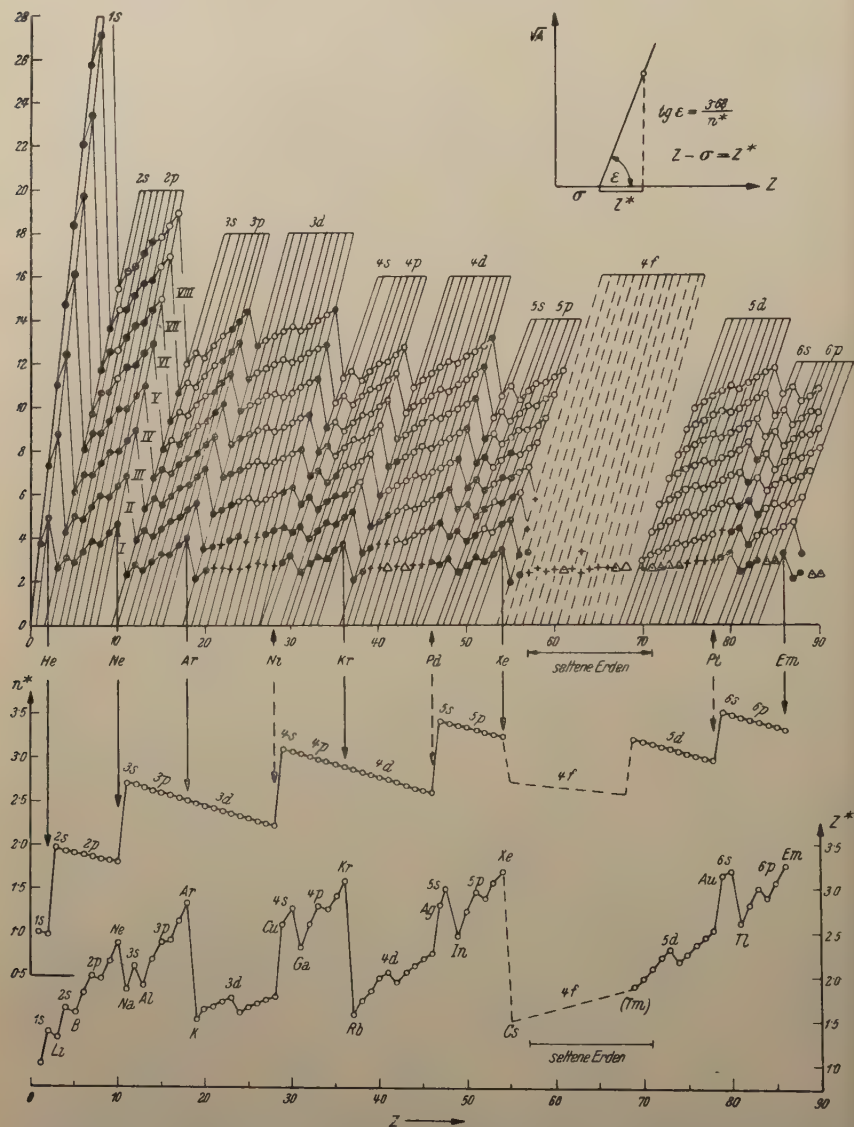


Abb. 1. Oben: \sqrt{A} als $f(Z)$; \bullet experimentell bestätigte, \odot experimentell unbestätigte Rechenwerte von E. L.; $+$ experimentelle, \triangle interpolierte, rechnerisch nicht erfaßte Werte. Unten: Der ausgeglichene Gang von n^* (linke Skala der Ordinate) und die zugehörigen Z^* (rechte Skala) für das neutrale Atom. Bezüglich der seltenen Erden ($4f$ -Elektronen) vgl. w. u. § 9.

und Nebenquantenzahl (l), des isoelektronischen Gebildes es sich handelt; bekanntlich gilt die Bezeichnungsweise: „s-, p-, d-,

f-Elektron“ für $l = 0, 1, 2, 3$. Ein $4p$ -Elektron gehört also zu $n = 4, l = 1$.

§ 4. *Kurze Diskussion zu Abb. 1.* In dieser ersten Näherung ordnen sich sowohl die \sqrt{A} - als die n^* -Werte zu einem System von bestechender Einfachheit und Übersichtlichkeit an. Dies war es, was mich zu weiterer Beschäftigung mit diesem, meinem langjährigen Arbeitsgebiet fernliegenden Gegenstand verführte; dies und das innere Unbehagen über das bisher der Ermittlung von Atomeigenschaften zugrunde liegende *Slatersche* Zahlensystem⁶⁾ für n^* und σ , das zwar bemerkenswert einfach und vielseitig ist, aber doch ad hoc geschaffen wurde und bezüglich seiner physikalischen Begründbarkeit wenig durchsichtig ist.

Bezüglich n^* ist anzumerken: Sein Gang nimmt keine Notiz davon, daß bei $Z = 19, 20$ (K, Ca), $Z = 37, 38$ (Rb, Sr), $Z = 55, 56$ (Cs, Ba) eine um jeweils eine Einheit höhere Schale durch s -Elektronen (sogenannter „Vorgriff infolge energetischer n, l -Konkurrenz“) besetzt wird. Dies rührt zum Großteil daher, daß die mittlere Neigung der Geraden vorwiegend durch die sechs Ionisierungsstufen A_{III} bis A_{VIII} bestimmt wird, die zur *normalen* Konfiguration der isoelektronischen Gebilde, nämlich zu d -Elektronen, gehören; die noch verbleibende geringe Abweichung der n^* -Werte entfällt beim Ausgleichen.

Auch die Z^* -Werte der neutralen Atome, deren Gang im ersten Augenblick unübersichtlicher erscheinen mag, weisen deutliche und sehr charakteristische Regelmäßigkeiten auf, die sich bei den s -, p -, d -Elektronen immer wieder einstellen: Relative Minima, entsprechend großem σ und guter Abschirmung, treten auf nach Abschluß von 2-Schalen (bei den Elementen Li, B, Al, Ga, In, Tl) oder von 8-Schalen (bei den Elementen Na, K, Rb, Cs). Nicht aber nach dem Abschluß von 18-Schalen (bei den Elementen Cu, Ag, Au); in der Tat muß man ja z. B. den 18-Kationen ein kräftiges Feld zuschreiben, um die vergleichsweise hohen Gitterenergien und den starken polarisierenden Einfluß auf die Anionenpartner zu erklären. Auf die gleiche Wurzel wie die schlechte Abschirmung geht wohl auch die Nichtexistenz von 18-Anionen zurück. — Eine Abschirmungsverbesserung (Z^* -Erniedrigung) tritt ferner in allen p - und d -Schalen ein, wenn die Hälfte der verfügbaren Plätze durch Elektronen besetzt ist; also jedesmal dann, wenn die Maximalzahl gleichgerichteter Spinimpulse (maximale Multiplizität) überschritten wird.

§ 5. *Die formelmäßigen Zusammenhänge* könnten zwar in den meisten Lehrbüchern nachgelesen werden, sollen aber der Geschlossenheit der Darstellung wegen auch hier angeführt sein.

⁶⁾ J. C. Slater, *Physic. Rev.* 36, 57 (1930).

In den *Einelektronengebilden* (in Abb. 1 jene, die zu der von links aus ersten isoelektronischen Geraden gehören) hat man es mit dem nackten Z -fach geladenen, nicht polarisierbaren Kern und einem einzigen in der mittleren Entfernung r umlaufenden Elektron zu tun. Die Ionisierungsarbeit ist

$$A = k_1 \cdot Z/r \text{ mit } k_1 = e^2/2 = 7,17 \cdot 10^{-8} \text{ (} A \text{ in eVolt, } r \text{ in cm).} \quad (1)$$

Darin ist r durch die Hauptquantenzahl n bestimmt und es gilt:

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m_0} \cdot \frac{n^2}{Z} \equiv a_1 \cdot \frac{n^2}{Z} \text{ mit } a_1 = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm;} \quad (2)$$

a_1 , das ist r für $n = 1$ und $Z = 1$, ist der Bahnradius im Grundzustand des H-Atoms. Durch Gl. (2) und Einführung der Rydbergkonstante R wird Gl. (1) umgeformt in

$$A = \frac{e^2}{2a_1} \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \equiv k_2 \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \text{ mit } k_2 = R h c = 13,54 \text{ eVolt.} \quad (3)$$

In den *Gebilden mit mehreren (N) Elektronen* ist das im unangeregten Zustand jeweils am schwächsten gebundene Elektron bei der Ionisierung aus dem Feld des von $(N-1)$ „abschirmenden“ Elektronen umgebenen Z -fach geladenen Kerns zu entfernen. Insoweit man zunächst davon absieht, daß der Atomrumpf, also Kern + $(N-1)$ Elektronen, ein polarisierbares Ladungssystem ist, und vereinfachend annimmt, daß vor und nach der Ionisierung die Ladungsverteilung des Rumpfes die gleiche ist, kann man in Analogie zu Gl. (1) ansetzen:

$$A = k_1 \cdot Z^*/r. \quad (4)$$

Der Ersatz von Z durch $Z^* = Z - \sigma$ trägt der Verringerung der Kernladungswirkung durch die Abschirmung Rechnung. Weiters kann man entsprechend Gl. (2) mit dieser „effektiven Kernladung“ Z^* die „effektive Quantenzahl“ n^* definieren durch

$$r = a_1 \cdot (n^*)^2 / Z^* \quad (5)$$

und erhält in Analogie zu Gl. (3)

$$A = k_2 \cdot (Z^*/n^*)^2. \quad (6)$$

Die Quadratwurzel aus Gl. (6) liefert die analytische Grundlage zur Gewinnung von Näherungswerten für Z^* und n^* (vgl. Abb. 1). Diese Zahlen wären korrekt, *wenn* die Entfernung des Elektrons bei der Ionisierung keine Rückwirkung auf die Ladungsverteilung des Rumpfes hätte.

So nützlich nun dieses zur Darstellung in Abb. 1 führende Näherungsverfahren für den ersten Überblick über die Gesetzmäßigkeiten des Hüllenbaues auch ist, so eignet es sich doch nicht für den Versuch, quantitative Folgerungen zu ziehen und mit der Erfahrung zu vergleichen. Es muß vielmehr die vorhandene systematische Abweichung vom geradlinigen Verlauf der Isoelektronenfunktion berücksichtigt werden. Von dem so erhältlichen verbesserten Zahlenmaterial für n^* und σ handelt der nächste Abschnitt.

II. Die verbesserten Zahlen für n^* und σ .

§ 6. *Legende zu Tab. 2.* Ein Beispiel möge die Sachlage klar machen: In Tab. 1 sind für die isoelektronischen Gebilde

mit $N=18$ Hüllenelektronen und mit $Z=18$ bis 25 angegeben die Ionisierungsspannungen A_I bis A_{VIII} , die zugehörigen $|A|$ -Werte, deren Zunahme Δ und die von $E.L.$ berechneten Werte für A .

Tabelle 1. Zur isoelektronischen Reihe mit $N=18$.

Z	18	19	20	21	22	23	24	25
	Ar	K ¹⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	V ⁵⁺	Cr ⁶⁺	Mn ⁷⁺
	A_I	A_{II}	A_{III}	A_{IV}	A_V	A_{VI}	A_{VII}	A_{VIII}
A beob.	15,68	31,7	51,0	74,0	101,6	132,7	167,6	206,3
\sqrt{A}	3,96	5,63	7,14	8,62	10,08	11,52	12,94	14,36
Δ		1,67	1,51	1,48	1,46	1,44	1,42	1,42
A ber.	15,68	31,45	51,1	74,5	101,7	132,8	167,6	206,3

Wäre Gl. (6) zur Beschreibung des Ganges von A zuständig, dann müßte Δ konstant sein. Dies ist nicht der Fall, vielmehr nimmt Δ mit wachsendem Z ab und strebt offenbar einem Kleinstwert zu. In Anlehnung an theoretische Vorarbeiten ersetzt daher $E.L.$ Gl. (6) durch ein Polynom zweiten Grades:

$$A = aZ^2 + bZ + c, \quad (7)$$

das sich mit $\alpha = a$, $\sigma = -b/2a$, $\gamma = (b^2/4a) - c$ umformen läßt in

$$A = \alpha(Z - \sigma)^2 - \gamma,$$

wobei nach Gl. (6) gilt: (8)

$$\alpha = k_2/(n^*)^2.$$

Die mit $\alpha=1,91$, $\sigma=14,37$, $\gamma=9,46$ berechneten Werte für Gebilde mit $N=18$ sind in Tab. 1 in der letzten Zeile eingetragen. Auf diese Art wird in allen Fällen innerhalb des experimentell kontrollierbaren Bereiches eine sehr gute Darstellung der Beobachtung erreicht. Wieder zeigen die Werte von α , σ , γ , bzw. n^* , Z^* (neutrales Atom), γ Regelmäßigkeiten, die in bezug auf n^* und Z^* bei zwar geänderten Absolutwerten doch zu einem mit dem Näherungsverfahren der Abb. 1 durchaus gleichartigen Verlauf führen und in den leider vielen Fällen (man vergleiche das Häufigkeitsverhältnis von \bullet und \odot in Abb. 1), in denen die Beobachtung noch dürftig ist, eine recht verlässliche Interpolation ermöglichen.

Die physikalische Bedeutung der dritten Konstante γ sehe ich in folgendem: Wäre der Rumpf ein starres Gebilde, dann würde Gl. (6) gelten mit $\gamma=0$; da der Rumpf aber nicht starr ist, wird während der Entfernung des abzuionisierenden Elektrons eine freiwillige Reorganisation zu einer energetisch günstigeren Ladungsverteilung erfolgen. Energetisch kann man diesen Vorgang in zwei aufeinanderfolgende zerlegen: Bei starrem

Tabelle 2.

1	2			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	<i>N</i>	<i>n</i>	<i>l</i>	Υ	α	σ	<i>n</i> *	<i>x</i>		<i>A</i> _I beob.	<i>A</i> _I ber.	<i>Z</i> *	<i>r</i> · 10 ⁸
<i>K</i>	1 2	1 1	<i>s</i> ₁ <i>s</i> ₂	0 1,118	13,54 13,54	0 0,625	1,000 1,000	3,00 3,00	H He	13,54 24,47	13,54 24,48	1,000 1,375	0,529 0,384
<i>L</i> _I	3 4	2 2	<i>s</i> ₁ <i>s</i> ₂	1,03 1,60	3,41 3,44	1,63 2,22	1,996 1,985	29,79 29,23	Li Be	5,37 9,28	5,37 9,30	1,37 1,78	1,54 1,17
<i>L</i> _{II}	5 6	2 2	<i>p</i> ₁ <i>p</i> ₂	2,69 3,55	3,54 3,59	3,24 3,97	1,958 1,944	27,87 27,19	B C	8,28 11,22	8,28 11,24	1,76 2,03	1,15 0,98
<i>L</i> _{III}	7 8 9 10	2 2 2 2	<i>p</i> ₃ <i>p</i> ₄ <i>p</i> ₅ <i>p</i> ₆	4,41 7,22 8,08 8,94	3,64 3,67 3,72 3,77	4,72 5,62 6,38 7,16	1,930 1,924 1,912 1,896	26,52 26,24 25,68 24,94	N O F Ne	14,48 13,55 17,4 21,47	14,51 13,57 17,46 21,47	2,28 2,38 2,62 2,84	0,86 0,82 0,74 0,67
<i>M</i> _I	11 12	3 3	<i>s</i> ₁ <i>s</i> ₂	5,78 6,35	1,62 1,64	8,41 9,08	2,894 2,874	110,7 108,0	Na Mg	5,12 7,61	5,09 7,63	2,59 2,92	1,71 1,50
<i>M</i> _{II}	13 14	3 3	<i>p</i> ₁ <i>p</i> ₂	4,90 5,66	1,72 1,76	10,49 11,20	2,809 2,772	99,4 94,8	Al Si	5,96 8,12	5,94 8,14	2,51 2,80	1,66 1,45
<i>M</i> _{III}	15 16 17 18	3 3 3 3	<i>p</i> ₃ <i>p</i> ₄ <i>p</i> ₅ <i>p</i> ₆	6,42 7,97 8,73 9,46	1,80 1,83 1,87 1,91	11,94 12,83 13,59 14,37	2,742 2,720 2,690 2,663	91,2 88,6 85,3 82,2	P S Cl Ar	10,3 10,31 12,95 15,68	10,43 10,42 13,01 15,68	3,06 3,17 3,41 3,63	1,30 1,24 1,12 1,03
<i>N</i> _I	19a 20a	4 4	<i>s</i> ₁ <i>s</i> ₂	6,12 6,69	1,02 1,05	15,80 16,49	3,640 3,590		K Ca	4,32 6,09	4,32 6,25	3,20 3,51	2,19 1,94
<i>M</i> _{IV}	19 20 21 22	3 3 3 3	<i>d</i> ₁ <i>d</i> ₂ <i>d</i> ₃ <i>d</i> ₄	10,13 10,24 10,35 10,46	2,03 2,07 2,11 2,15	16,77 17,68 18,61 19,55	2,585 2,558 2,533 2,509	73,9 71,2 68,9 66,5	— — Sc Ti	— — 6,7 6,81	[— 0,04] [0,90] [1,70] [2,45]	2,23 2,32 2,39 2,45	(1,58) (1,49) (1,42) (1,36)
<i>M</i> _V	23 24 25 26 27 28	3 3 3 3 3 3	<i>d</i> ₅ <i>d</i> ₆ <i>d</i> ₇ <i>d</i> ₈ <i>d</i> ₉ <i>d</i> ₁₀	10,57 11,47 11,58 11,69 11,80 11,91	2,19 2,17 2,21 2,25 2,29 2,33	20,49 21,54 22,47 23,40 24,34 25,28	2,488 2,498 2,478 2,456 2,432 2,412	64,5 65,4 63,6 61,6 59,6 57,8	V Cr Mn Fe Co Ni	6,74 6,73 7,41 7,83 7,8 7,61	[3,23] [1,66] [2,57] [3,52] [4,40] [5,33]	2,51 2,46 2,53 2,60 2,66 2,72	(1,30) (1,34) (1,28) (1,22) (1,18) (1,13)
<i>N</i> _I	29 30	4 4	<i>s</i> ₁ <i>s</i> ₂	11,43 12,00	1,12 1,14	24,87 25,67	3,471 3,440	213,9 207,0	Cu Zn	7,69 9,36	7,67 9,37	4,13 4,33	1,54 1,45
<i>N</i> _{II}	31 32	4 4	<i>p</i> ₁ <i>p</i> ₂	10,23 10,65	1,19 1,22	27,31 28,08	3,370 3,320	192,1 181,9	Ga Ge	5,97 8,09	5,97 8,10	3,69 3,92	1,63 1,50
<i>N</i> _{III}	33 34 35 36	4 4 4 4	<i>p</i> ₃ <i>p</i> ₄ <i>p</i> ₅ <i>p</i> ₆	11,07 11,95 12,37 12,79	1,25 1,26 1,29 1,32	28,89 29,85 30,67 31,50	3,290 3,278 3,240 3,200	176,0 173,7 166,5 159,1	As Se Br Kr	~ 10 9,70 11,80 13,94	10,05 9,75 11,82 13,94	4,11 4,15 4,33 4,50	1,39 1,37 1,28 1,20
<i>O</i> _I	37a 38a	5 5	<i>s</i> ₁ <i>s</i> ₂	6,74 7,31	0,79 0,82	33,28 34,02	4,140 4,068		Rb Sr	4,16 5,67	4,19 5,68	3,72 3,98	2,44 2,20
<i>N</i> _{IV}	37 38 39 40	4 4 4 4	<i>d</i> ₁ <i>d</i> ₂ <i>d</i> ₃ <i>d</i> ₄	10,90 11,01 11,12 11,23	1,35 1,39 1,43 1,47	34,18 35,08 35,99 36,90	3,168 3,120 3,080 3,038	153,4 145,2 138,6 131,9	— — Y Zr	— — 6,6 6,92	[— 0,16] [0,84] [1,84] [2 90]	2,82 2,92 3,01 3,10	(1,86) (1,76) (1,67) (1,57)

Tabelle 2 (Fortsetzung).

1	2			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	<i>N</i>	<i>n</i>	<i>l</i>	Υ	α	σ	<i>n</i> *	<i>x</i>		<i>A_I</i> beob.	<i>A_I</i> ber.	<i>Z</i> *	$r \cdot 10^8$
<i>N_V</i>	41	4	<i>d</i> ₅	11,34	1,51	37,81	2,997	125,5	Nb	((6,9))	[4,03]	3,19	(1,48)
	42	4	<i>d</i> ₆	11,47	1,50	38,83	3,006	126,9	Mo	7,06	[3,60]	3,17	(1,51)
	43	4	<i>d</i> ₇	11,58	1,54	39,74	2,967	121,1	—	((7,1))	[4,79]	3,26	(1,42)
	44	4	<i>d</i> ₈	11,69	1,58	40,66	2,930	115,7	Ru	7,5	[5,94]	3,34	(1,36)
	45	4	<i>d</i> ₉	11,80	1,62	41,58	2,892	110,4	Rh	7,7	[7,14]	3,42	(1,29)
	46	4	<i>d</i> ₁₀	11,91	1,65	42,50	2,868	107,2	Pd	8,3	8,30	3,50	1,24
<i>O_I</i>	47	5	<i>s</i> ₁	11,43	0,91	42,43	3,858	315,1	Ag	7,54	7,58	4,57	1,72
	48	5	<i>s</i> ₂	12,00	0,94	43,28	3,796	296,9	Cd	8,95	8,94	4,72	1,61
<i>O_{II}</i>	49	5	<i>p</i> ₁	10,88	0,93	44,77	3,814	302,1	In	5,76	5,76	4,32	1,82
	50	5	<i>p</i> ₂	11,30	0,96	45,57	3,758	286,1	Sn	7,37	7,54	4,43	1,68
<i>O_{III}</i>	51	5	<i>p</i> ₃	11,72	0,99	46,40	3,697	269,4	Sb	(9,1)	9,23	4,60	1,57
	52	5	<i>p</i> ₄	12,36	1,00	47,39	3,680	264,9	Te	8,96	8,89	4,61	1,55
	53	5	<i>p</i> ₅	12,78	1,02	48,23	3,640	254,5	J	10,44	10,43	4,77	1,47
	54	5	<i>p</i> ₆	13,20	1,04	49,07	3,610	246,9	Xe	12,08	12,08	4,93	1,40
<i>P_I</i>	55a	6	<i>s</i> ₁	6,74	0,69	51,08	4,430		Cs	3,87	3,86	3,92	2,64
	56a	6	<i>s</i> ₂	7,31	0,72	51,83	4,328		Ba	5,19	5,21	4,17	2,44
<i>N_{VI}</i>	55	4	<i>f</i> ₁	(1,30)	(1,30)	(51,45)	(3,230)	(164,6)	La Ce Pr Nd	— 5,59 6,54 5,76 6,31		(3,55)	((1,54))
	56	4	<i>f</i> ₂	(1,31)	(1,31)	(52,39)	(3,210)	(160,9)				(3,61)	((1,51))
	57	4	<i>f</i> ₃	(1,32)	(1,32)	(53,36)	(3,205)	(160,0)				(3,64)	((1,49))
	58	4	<i>f</i> ₄	(1,32)	(1,32)	(54,33)	(3,200)	(159,1)				(3,67)	((1,48))
	59	4	<i>f</i> ₅	(1,33)	(1,33)	(55,30)	(3,195)	(158,2)				(3,70)	((1,46))
	60	4	<i>f</i> ₆	(1,33)	(1,33)	(56,30)	(3,195)	(158,2)				(3,70)	((1,46))
<i>N_{VII}</i>	61	4	<i>f</i> ₇	(1,35)	(1,35)	(57,30)	(3,170)	(153,8)	—	((6,3))		(3,70)	((1,44))
	62	4	<i>f</i> ₈	(1,36)	(1,36)	(58,21)	(3,160)	(152,0)	Sm	6,55		(3,79)	((1,40))
	63	4	<i>f</i> ₉	(1,37)	(1,37)	(59,15)	(3,147)	(149,8)	Eu	5,64		(3,85)	((1,36))
	64	4	<i>f</i> ₁₀	(1,39)	(1,39)	(60,11)	(3,127)	(146,4)	Gd	6,65		(3,89)	((1,33))
	65	4	<i>f</i> ₁₁	(1,40)	(1,40)	(61,10)	(3,117)	(144,7)	Tb	6,74		(3,90)	((1,32))
	66	4	<i>f</i> ₁₂	(1,40)	(1,40)	(62,10)	(3,117)	(144,7)	Dy	6,82		(3,90)	((1,32))
	67	4	<i>f</i> ₁₃	(1,42)	(1,42)	(62,96)	(3,085)	(139,4)	Ho	(6,9)		(4,04)	((1,25))
	68	4	<i>f</i> ₁₄	(1,44)	(1,44)	(63,95)	(3,070)	(136,9)	Er	(6,9)		(4,05)	((1,23))
<i>O_{IV}</i>	69	5	<i>d</i> ₁	10,90	1,02	65,61	3,640	254,7	Tm	((6,9))	[−0,82]	3,39	(2,07)
	70	5	<i>d</i> ₂	11,01	1,05	66,52	3,590	241,9	Yb	7,06	[1,71]	3,48	(1,96)
	71	5	<i>d</i> ₃	11,12	1,08	67,44	3,540	229,9	Cp	((7,3))	[2,57]	3,56	(1,85)
	72	5	<i>d</i> ₄	11,23	1,11	68,36	3,490	218,2	Hf	((7,6))	[3,48]	3,64	(1,77)
<i>O_V</i>	73	5	<i>d</i> ₅	11,34	1,14	69,28	3,442	207,4	Ta	((7,6))	[4,44]	3,72	(1,69)
	74	5	<i>d</i> ₆	11,47	1,12	70,31	3,472	214,1	W	((7,6))	[3,78]	3,69	(1,73)
	75	5	<i>d</i> ₇	11,58	1,15	71,23	3,430	204,8	Re	~7,8	[4,76]	3,77	(1,65)
	76	5	<i>d</i> ₈	11,69	1,18	72,16	3,388	195,8	Os	~8,7	[5,71]	3,84	(1,58)
	77	5	<i>d</i> ₉	11,80	1,21	73,09	3,340	185,9	Ir	(8,7)	6,70	3,91	1,51
	78	5	<i>d</i> ₁₀	11,91	1,24	74,02	3,308	179,5	Pt	8,88	[7,73]	3,98	(1,45)
<i>P_I</i>	79	6	<i>s</i> ₁	11,43	0,87	74,13	3,940	340,5	Au	9,25	9,20	4,87	1,69
	80	6	<i>s</i> ₂	12,00	0,90	75,10	3,879	321,5	Hg	10,39	10,41	4,99	1,59
<i>P_{II}</i>	81	6	<i>p</i> ₁	13,20	0,83	76,18	4,040	373,5	Pb	6,08	6,08	4,82	1,79
	82	6	<i>p</i> ₂	13,62	0,86	77,06	5,969	349,8	Tl	(7,3)	7,37	4,94	1,69
<i>P_{III}</i>	83	6	<i>p</i> ₃	14,04	0,89	77,94	3,902	328,6	Bi	(8,7)	8,75	5,06	1,59
	84	6	<i>p</i> ₄	14,58	0,89	78,94	3,902	328,6	Po	(8,3)	8,21	5,06	1,59
	85	6	<i>p</i> ₅	15,00	0,92	79,73	3,838	309,1	—	(9,4)	9,59	5,17	1,51
	86	6	<i>p</i> ₆	15,42	0,94	80,83	3,798	297,5	Em	10,69	10,69	5,27	1,45
<i>Q_I</i>	87a	7	<i>s</i> ₁	6,74	0,68	83,01	4,462		—	4,11	4,09	3,99	2,64
	88a	7	<i>s</i> ₂	7,31	0,72	83,83	4,340		Ra	5,18	5,21	4,17	2,39

Rumpf wird die Arbeit $\alpha(Z - \sigma)^2$ geleistet; dann wird die Starrheit aufgehoben, es erfolgt ein Zusammensintern der Rumpfelektronen, wobei ein Teil der geleisteten Arbeit, nämlich γ , wieder zurückgewonnen wird.

In Tab. 2 ist das der weiteren Verwendung zugrunde liegende und in der Hauptsache auf den Ergebnissen von *E. L.* beruhende Zahlenmaterial zusammengestellt. Die Angaben links vom Doppelstrich (Spalte 2 bis 7) beziehen sich allgemein auf isoelektronische Gebilde mit je N Hüllenelektronen; jene rechts davon (Spalte 8 bis 12) im besonderen auf das zu diesen Gebilden gehörige neutrale Atom. Es enthält: *Spalte 1*: die Bezeichnung des Röntgenniveaus; *Spalte 2*: Elektronenzahl N und die Charakterisierung des abionisierten Elektrons durch n und l ; *Spalte 3 bis 5*: die *E. L.*-Zahlen für γ , α , σ ; *Spalte 6*: das aus α mit Gl. (8) errechnete n^* ; *Spalte 7*: die später benötigte Funktion $x \equiv (n^*)^2 \cdot (n^* + \frac{1}{2}) \cdot (n^* + 1)$; *Spalte 9*: beobachtete, bzw. von *E. L.* korrigierte (einfach geklammerte), bzw. von *Finkelburg*³⁾ interpolierte ((zweifach geklammerte)) Werte für A_1 ; *Spalte 10*: von *E. L.* berechnete Werte für A_1 (bezüglich der Klammern vgl. § 8); *Spalte 11*: Z^* für das betreffende Element, und *Spalte 12*: dessen „wahren“ Radius in Å.E., berechnet nach Gl. (5).

§ 7. Die *Alkali- und Erdalkalimetalle* haben durchwegs im Grundzustand ein, bzw. zwei *s*-Elektronen in der Außenschale; während aber in der 2. und 3. Periode die isoelektronischen Ionen die gleiche Hüllenstruktur aufweisen, ist dies in der 4., 5. und 6. Periode insofern anders, als dort die entsprechenden Ionen, im allgemeinen angefangen von der 3. Ionisierungsstufe, den „Vorgriff“ nicht mehr aufweisen und daher *d*-, bzw. *f*-Elektronen in der Außenschale besitzen. Um dieser Komplikation Rechnung zu tragen, hat *E. L.* die Anfangsglieder dieser Reihen getrennt behandelt; für diese gelten die in Tab. 2 unter 19a, 20a, 37a, 38a, 55a, 56a, 87a, 88a angegebenen Werte für α , σ , γ . Für die regulär gebauten Gebilde wurden die unter 19, 20, 37, 38 angeführten Zahlen berechnet.

§ 8. Auch die *Übergangselemente* („Elemente der *d*-Schalen“) weisen bei den Anfangsgliedern der isoelektronischen Reihen ($N=21$ bis 28, 39 bis 46, 69 bis 78) Unregelmäßigkeiten auf, doch sind diese anderer Art als die in § 7 besprochenen. Ihr Typus sei an einem Beispiel charakterisiert: Wäre Scandium regulär gebaut, so müßte bei der Ionisation die Konfiguration $3d^3$ durch Entfernung eines *d*-Elektrons übergehen in die Konfiguration $3d^2$. Dies entspräche dem bei den höheren Gliedern dieser Reihe tatsächlich stattfindenden Vorgang, dessen Ionisierungsaufwand den mit den Konstanten der Zeile 21 zu berechnenden Betrag von 1,70 eVolt erfordern würde. Dieser Wert, so wie die anderen der *d*-Elemente, ist in eckige Klammern gesetzt, denn er entspricht nicht der Erfahrung. Erstens wird für A_1 6,7 eVolt, zugehörig zu einem offenbar stabileren Gebilde, beobachtet und zweitens sind die Elektronenkonfigurationen nicht die oben angegebenen regulären, sondern $3d4s^2$ für Sc und $3d4s$ für Sc^{1+} .

Meine Auffassung der Sachlage ist folgende: Man kann sich obigen Übergang in zwei Schritte a) und b) zerlegt denken:

- a) Entfernung des 3d-Elektrons: $3d4s^2 \rightarrow 4s^2$,
- b) Umgruppierung des Rumpfes: $4s^2 \rightarrow 3d4s$.

Dem ersten Schritt a) entspricht, einschließlich des üblichen „Zusammensinterns“, näherungsweise die Ionisierungsarbeit (Tab. 2, Zeile 21)

$$[A' = 2,11 \cdot 2,39^2 - 10,35 = 1,70].$$

Dem zweiten Schritt b) entspricht eine zusätzlich zu leistende Umgruppierungsarbeit, die hier offenbar 5,04 beträgt und den Wert γ von 10,35 auf 5,31 erniedrigt.

Trifft diese Auslegung einigermaßen zu, so würde sich an den für die Bestimmung von r benötigten Werten Z^* und n^* trotz der Anomalien nichts ändern. Zwei Umstände scheinen mir als Stütze dieser Auffassung angesehen werden zu können: einerseits, daß sich die Anfangsglieder dieser Reihen so gut in die isoelektronischen Geraden der Abb. 1 einfügen (je kleiner γ , um so mehr wird Gl. (6) zuständig); andererseits — und dies ist überzeugender —, daß bei Pd ($Z=46$) und Ir ($Z=77$) *keine* solche Anomalie vorhanden ist, der zugehörige ganz gleichartig gerechnete r -Wert jedoch durchaus nicht aus dem Rahmen der anderen herausfällt.

Trotzdem haftet natürlich der Bestimmung von r eine gewisse Unsicherheit an, weswegen die entsprechenden Werte in Tab. 2 in Klammern gesetzt sind.

§ 9. Für die Gruppe der f -Elemente ($N=55$ bis 68) wurde von *E. L.* keine Interpolation — die Beobachtungen sind hier und bei den $5d$ -Elementen besonders spärlich (vgl. Abb. 1) — durchgeführt. Ich habe sie auf folgende, freilich ziemlich gewagte Art vorzunehmen versucht:

Aus der gesicherten Beschreibung der mit Xe isoelektronischen Systeme läßt sich der Radius des edelgasartigen Ions La^{3+} nach Gl. (5) berechnen zu

$$r_3(\text{La}^{3+}) = 0,529 \cdot 3,61^2 / (4,93 + 3) \doteq 0,87 \text{ A.E.}$$

Von *Goldschmidt* andererseits wurden Werte für „additive Radien“, sie seien mit r_g bezeichnet, angegeben, die trotz *gleicher* Wertigkeit von $r_g(\text{La}^{3+}) = 1,22$ bis $r_g(\text{Cp}^{3+}) = 0,99$ abnehmen („Lanthanidenkontraktion“). Reduktion des r_g -Wertes für La^{3+} auf $r_3(\text{La}^{3+})$ liefert für die ganze Elementenreihe die r_3 -Werte, die sich aus der passenden Wahl von n^* und Z^* zu ergeben hätten; für jedes neutrale Atom muß dann erfüllt sein

$$0,529 (n^*)^2 / (Z^* + 3) = r_3.$$

Dabei ist aber noch eine zweite Bedingung zu erfüllen: *E. L.* hat gezeigt, daß bei vorgegebenem n und l das Verhältnis δ/d der durch $\delta = (N-1) - \sigma$ und $d = n - n^*$ definierten „Abschirmungs-“ und „Quantendefekte“ konstant ist. Die zusätzliche Bedingung lautet also hier, wo $n=4$ und für das neutrale Atom $\delta = (Z-1) - \sigma = Z^* - 1$ ist:

$$(Z^* - 1) / (4 - n^*) = \text{const.},$$

wobei aber der Wert der Konstanten nur größenordnungsmäßig angegeben werden kann⁷⁾. Daher sind beide Bedingungen *nicht* hinreichend, um die Werte für n^* und Z^* (bzw. σ) eindeutig festzulegen. Eine *Zusatzannahme* erscheint unvermeidlich. Allerdings ist der Spielraum dabei nicht groß: Wie Abb. 1 oder besser eine analoge, mit den *E.L.*-Werten gezeichnete Abbildung zeigt, kann einerseits n^* , wenn nicht die ganze Ordnung der isoelektronischen Geraden oder Kurven gestört werden soll, kaum kleiner als 3 sein. Andererseits sind bezüglich der Abschirmung der $4f$ -Elektronen Verhältnisse zu erwarten, wie sie sich nach Vollendung der $4d$ -Schale (Tab. 2, $N = 46$) einstellen, d. h. es ist mit Werten für $Z_{5,5}^*$ von der Größenordnung 3,5 zu rechnen. Alles zusammengenommen schränkt die Willkür in der Wahl von Z^* und n^* zwar erheblich ein, bringt sie aber nicht ganz zum Verschwinden. Daher sind die schließlich angenommenen Werte für α , σ , n^* , x in Tab. 2 eingeklammert. Jene von r , bei denen überdies noch die in § 8 besprochenen Störungen durch nicht-normale Konfiguration der Anfangsglieder der isoelektronischen Reihen in verstärktem Maß hinzutreten, sind doppelt geklamert.

III. Die „wahren“ Radien der Atome und Ionen.

§ 10. *Bemerkungen zu Abb. 2*, in der einerseits die Atomradien (Tab. 2, Sp. 12), andererseits (bei etwas nach unten verschobener Null-Linie) die Radien edelgasähnlicher Ionen als Funktion der Kernladungszahl eingetragen sind. Letztere werden entsprechend Gl. (5) gerechnet nach:

$$r = a_1 \cdot (n_e^*)^2 / (Z_e^* + w) = a_1 \cdot (n_e^*)^2 / (Z - \sigma_e), \quad (9)$$

wobei für n_e^* , σ_e und Z_e^* die zur betreffenden abgeschlossenen Schale gehörigen Zahlen und für w die Ionenwertigkeit einzusetzen sind ($w = Z - Z_e$). Zusätzlich sind in Abb. 2 auch die Radien der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden angegeben.

Was den *Gang der Radien* anbelangt, so ist er bei den neutralen Atomen natürlich durchaus verschieden von jenem der bekannten „Atomvolumskurve“ (*L. Meyer*), die ja viel eher einen Überblick über die zwischenatomaren Kräfte als über die Atomvolumina gibt. Wie es sein soll, stellen sich relative Minima bei Schalenabschluß, also bei Atomen mit 2, 8, 18-Außen-elektronen, ein, da das Valenzelektron des nachfolgenden Atoms in eine weiter außen gelegene Schale zu treten hat; ferner zeigen sich, ebenso wie in α , σ , γ , auch bei den Radien Unstetigkeiten beim Überschreiten der Hälfte der in jeder p - und d -Schale erlaubten Elektronenzahl.

§ 11. Für die errechneten Radien von Ionen mit abgeschlossenen Schalen ist der Gang bei Veränderung von Z durch Gl. (9) bestimmt; die Kehrwerte ($1/r$) sind danach lineare Funktionen

⁷⁾ Man findet leicht, daß in recht guter Näherung gilt: Für s -Elektronen ($l = 0$) ist $n^3 \cdot \delta/d = 398$; für p -Elektronen ($l = 1$) ist $n^2 \cdot \delta/d = 70,3$; für d -Elektronen ($l = 2$) ist $n^1 \cdot \delta/d = 8,78$. Somit würde man für $l = 3$, also für f -Elektronen, erwarten $n^0 \cdot \delta/d = \text{const.} (\approx 1)$. Für die Zahlen in Tab. 1, $N = 55$ bis $N = 68$, ist diese Konstante $3,31 \pm 0,05$; die Schwankungen gehen zu Lasten der Ungenauigkeit des Arbeitens mit dem Rechenschieber.

von Z , liegen somit auf Geraden, deren Neigung mit $1/(n_e^*)^2$ proportional ist und in der Reihenfolge He, Ne, Ni, Ar, Pd, Kr, Xe-Schale abnimmt. Auch die Kehrwerte der additiven Ionenradien ($1/r_g$) kommen auf (ungefähr parallele) Gerade zu liegen,

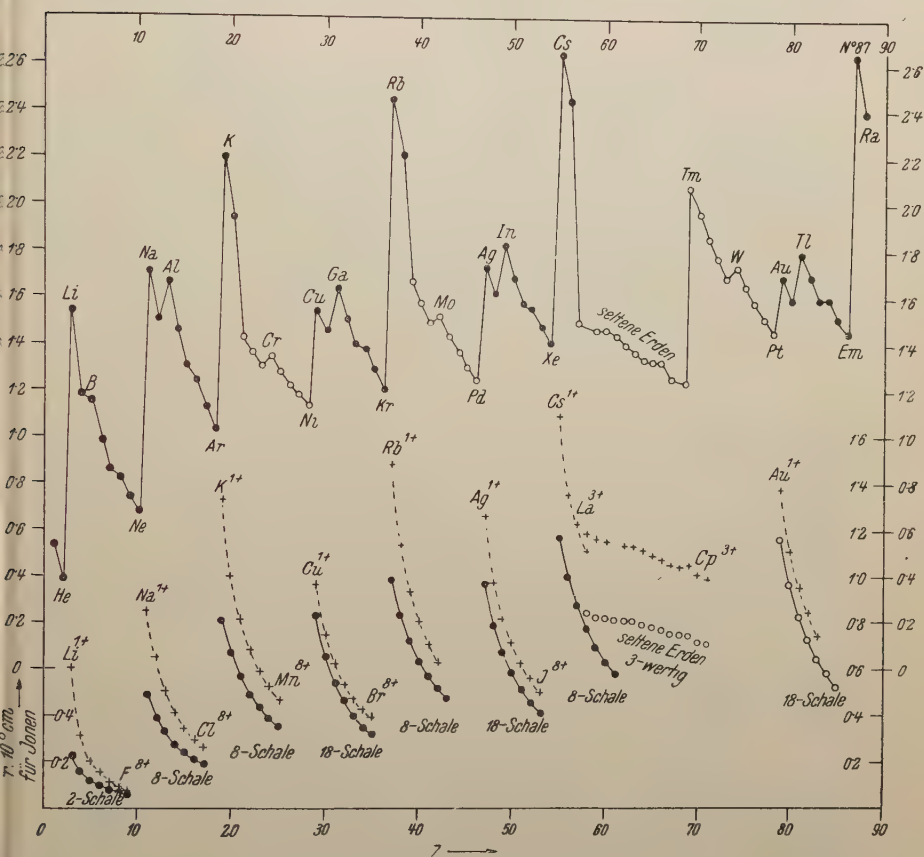


Abb. 2. Die Radien der neutralen Atome (oben) und der Ionen mit abgeschlossenen Schalen (unten); dazu jene der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden und (+) die „additiven“ Radien r_g nach Goldschmidt-Pauling. ● gesicherte, ○ ungesicherte (in Tab. 2, Sp. 12 geklammerte) Rechenwerte. Die versehentlichen Angaben F^{3+} , Cl^{3+} , Mn^{3+} ... sind zu ersetzen durch F^{7+} , Cl^{7+} , Mn^{7+} ...

sofern es sich um 2- und 8-Ionen handelt; ein Zeichen, daß in diesen Fällen auch r_g so wie in Gl. (9) proportional zu $1/(Z - \sigma_e)$ ist. Dagegen liegen diese Kehrwerte bei den 18-Ionen auf schwach nach unten gekrümmten Kurven.

Was die Absolutwerte anbelangt, so sind sie für die neutralen Atome erwartungsgemäß höher als die sogenannten „additiven“ Radien (bei homöopolarer „Atombindung“) und tiefer

als die gaskinetischen „Wirkradien“. Denn bei der Atombindung findet ein Überlappen der Hüllen statt, was die additiv errechneten Radien zu klein liefert⁸⁾. Der gaskinetische Radius dagegen hängt wieder von Kraftfeld und Temperatur ab und ergibt zu große Werte. Tab. 3 ermöglicht den Vergleich. Bemerkenswert ist, wie wenig Δ_1 und Δ_2 variieren.

Tabelle 3. „Additive“, „wahre“ und Wirkradien.

	C	Si	Ge	Sn	N	P	As	Sb
Additive Radien . .	0,77	1,17	1,22	1,40	0,70	1,10	1,21	1,41
$\Delta_1 =$	0,21	0,28	0,28	0,28	0,16	0,20	0,18	0,16
Wahre Radien	0,98	1,45	1,50	1,68	0,86	1,30	1,39	1,57
$\Delta_2 =$	0,65	—	—	—	0,65	0,60	0,61	0,63
Wirkradien	1,63	—	—	—	1,51	1,90	2,00	2,20

	O	S	Se	Te	F	Cl	Br	J
Additive Radien . .	0,66	1,04	1,17	1,37	0,64	0,99	1,14	1,33
$\Delta_1 =$	0,16	0,20	0,20	0,18	0,10	0,13	0,14	0,14
Wahre Radien	0,82	1,24	1,37	1,55	0,74	1,12	1,28	1,47
$\Delta_2 =$	0,58	0,61	0,63	0,65	0,61	0,68	0,67	0,68
Wirkradien	1,40	1,85	2,00	2,20	1,35	1,80	1,95	2,15

Die Absolutwerte der Ionenradien liegen stets tiefer als die additiv errechneten, bei denen Berührung der Ionenkugeln vorausgesetzt und somit ein oberer Grenzwert bestimmt wird. Der Unterschied sollte sich mit zunehmender Ionenladung immer mehr und mehr verringern. Dieser erwartete Gang trifft bei den Edelgasionen mit 2- und 8-Schale zu, nicht jedoch, wie weiter oben bereits vermerkt, bzw. viel weniger deutlich bei den 18-Ionen. Infolge ihrer vergleichsweise schlechten Abschirmung (vgl. § 4) und der damit verbundenen Fähigkeit, die Hülle des Anionenpartners an sich zu ziehen, nähert sich ihr Verhalten jenem der neutralen Atome in der Atombindung (Tab. 3).

§ 12. Auch für Halogenanionen ergeben sich noch einigermaßen brauchbare Werte:

	F1—	Cl1—	Br1—	J1—
Berechnet	1,03	1,43	1,54	1,76 ÅE.
Experimentell	1,33	1,81	1,95	2,16 „

Für die gasförmig nicht mehr existenten Anionen O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} werden sowohl die Ionisierungsspannungen

⁸⁾ Die additiv errechneten Radien der elementaren Metalle (Koordinationszahl 12) zeigen zwar gleichfalls einen der Atomvolumskurve ähnlichen Gang, weisen jedoch eigenartigerweise Absolutwerte auf, die (abgesehen vom jeweiligen Periodenende) nahe an den „wahren“ Werten der Abb. 2 liegen.

(Elektronenaffinitäten) negativ als auch die Ionenradien enorm groß. Aber auch dann, wenn sich vernünftige Werte ergeben, glaube ich nicht, daß sich das Verfahren physikalisch begründen läßt; die abnormalen Ladungsverhältnisse der Anionen werden sich in so einfacher Weise kaum erfassen lassen.

IV. Die Elektronen- (Ladungs-) Verteilung in der Atomhülle.

§ 13. *Helium*. Die Ionisierungsspannungen und die sie beschreibenden isoelektronischen Gleichungen (8) mit den Konstanten α , σ , γ beziehen sich auf das jeweilige Außenelektron. Was mit einem solchen geschieht, wenn die Kernladung erhöht wird und ein weiteres Elektron in die Hülle tritt, läßt sich am einfachsten Beispiel, am He, noch verfolgen.

Erhöht man zunächst im Einelektronensystem die Kernladung von 1 auf 2, dann verringert sich der Bahnradius entsprechend (2) auf $r' = a_1/2$ oder, was dasselbe besagt, man erhält nach (1)

$$r' = k_1 Z/A_{II} = 7,17 \cdot 2/54,16 = 0,2645 \text{ \AA}.$$

A_{II} ist die zweite Ionisierungsspannung von He. Beim Übergang zum neutralen Atom tritt infolge der Abstoßung durch das neu hinzugekommene zweite Elektron eine Aufblähung des Rumpfes ein, die entsprechend der Deutung von γ in § 6 zu einer Energieverminderung desselben um eben den Betrag $\gamma = 1,118$ führt. Daher wächst der Radius r' des Innenelektrons auf

$$r'' = k_1 Z/(A_{II} - \gamma) = r'/(1 - \gamma/A_{II}) = 0,2703 \text{ \AA}.$$

Stellt man r'' durch (5) dar, so ergibt sich, daß dem Innenelektron bei gleichem Z und n^* nicht mehr die Abschirmung $\sigma' = 0$, sondern $\sigma'' = 0,046$ zukommt. Dabei bleibt die Gesamtenergie des Gebildes, $A_I + A_{II}$, erhalten.

Für Gebilde mit mehreren Rumpfelektronen läßt sich jedoch dieses Verfahren ohne zusätzliche Annahmen darüber, wie die Energiebeträge γ auf die einzelnen Elektronen zu verteilen sind, nicht durchführen. Es wird daher diese „Aufblähung“ vernachlässigt und in den folgenden §§ 14 bis 17 vereinfachend angenommen, daß die am Außenelektron bestimmten σ -Werte mit hinreichender Näherung auch noch gelten, wenn das Elektron im Inneren der Schale ist.

§ 14. *Diskussion zu Abb. 3*. In dieser Näherung läßt sich dann die Ladungsverteilung in der Hülle und die Schalenbildung einfach und mit zum Teil quantitativem Erfolg bestimmen und auch anschaulich (Abb. 3) darstellen.

Man errechnet die Radienverteilung aus (5), indem man für jedes Hüllenelektron i des Atoms Z bildet: $r'_i = a_1 (n_i)^2 (Z - \sigma_i)$.

In Abb. 3 entsprechen die r -Werte der jeweils äußersten Elektronen jenen der neutralen Atome in Tab. 2, Sp. 12, bzw. in

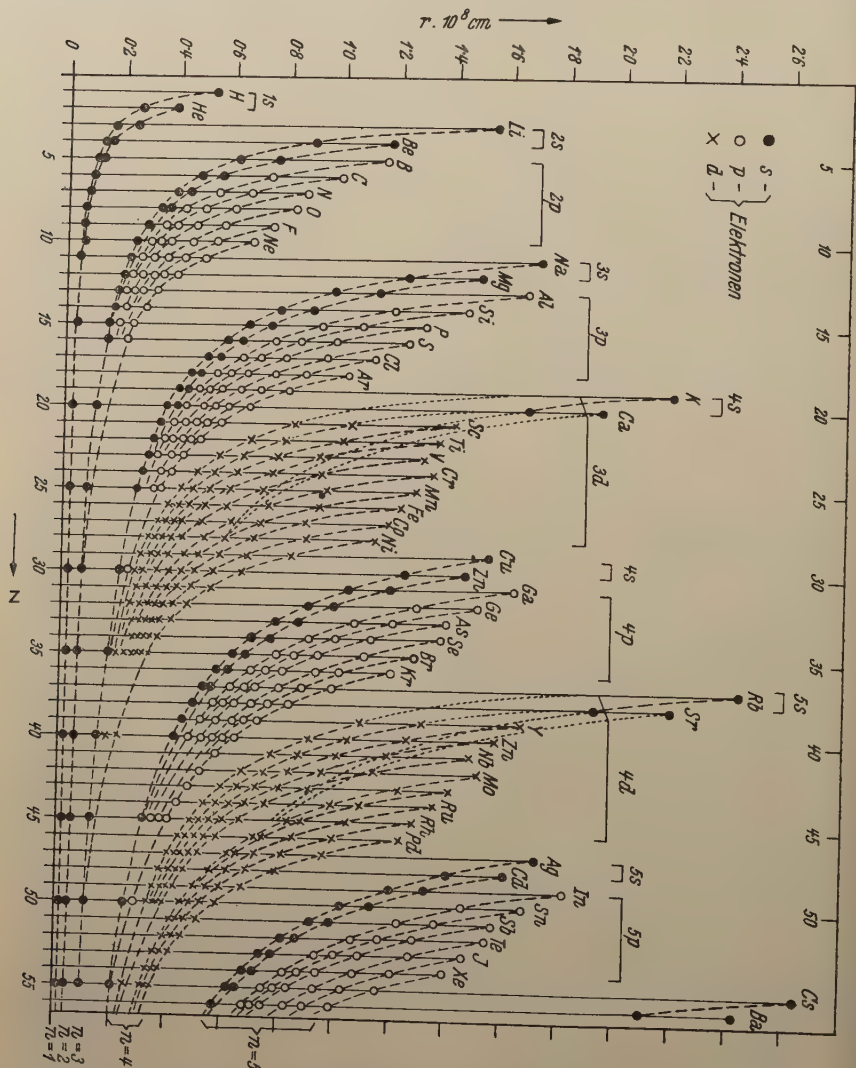


Abb. 3. Die Schalenbildung der Hüllenelektronen. Als Abszisse die Atomnummer, als Ordinate die Bahnradien der Elektronen in der Hülle der einzelnen Atome.

Abb. 2. Die zu isoelektronischen Gebilden gehörigen r_i -Werte sind durch gestrichelte Linienzüge verbunden; ihre Kehrwerte wären lineare Funktionen von Z . Die von abgeschlossenen

Schalen ausgehenden Kurven verbinden die auch in Abb. 2 eingetragenen Radien der 2, 8, 18-Ionen.

Man sieht, wie sich mit zunehmender Kernladung und Elektronenzahl Z die Innenelektronen auf immer enger werdende Schalen (K-, L-, M-, N-... Schale mit $n = 1, 2, 3, 4 \dots$) zusammendrängen. Die durch verschiedene Werte von l entstehenden Untergruppen der s -, p -, d -Elektronen sind in der Abb. 3 durch die verschiedenen Zeichen \bullet , \odot , \times kenntlich gemacht.

In allen einschlägigen Hand- und Lehrbüchern findet man als Beispiel für die Ladungsverteilung in einer Atomhülle den von *Hartree*⁹⁾ quantenmechanisch nach der sehr mühsamen Methode des „self-consistent field“ gerechneten Fall des Rubidiumrumpfes. Die Lage der Maxima seiner Verteilungsfunktion seien mit den hier ermittelten Ladungsschwerpunkten der Schalen verglichen:

	L	K	M	N
Maxima der Ladungsdichte nach <i>Hartree</i> .	0,016	0,074	0,24	0,84 ÅE
Ladungsschwerpunkte nach Abb. 3	0,015	0,061	0,19	0,72 ÅE

§ 15. *Die Elemente der d-Schalen.* Wie Abb. 3 zeigt, tritt bei den „Übergangselementen“ $Z = 21$ bis 28 und 39 bis 46 in Entsprechung der schon in § 8 erwähnten energetischen (n, l) -Konkurrenz auch bei der Darstellung der räumlichen Elektronenverteilung eine Komplikation ein. Sie äußert sich darin, daß die von K und Ca, bzw. von Rb und Sr ausgehenden und punktiert eingezeichneten „4s“- bzw. „5s“-Kurven in das Gebiet der gestrichelten „3d“- bzw. „4d“-Kurven eindringen und diese durchkreuzen. Es stehen also, um ein Beispiel herauszugreifen, beim Titan den 4 Valenzelektronen gewissermaßen 6 Plätze offen, 4 auf den gestrichelten, 2 auf den punktierten Kurven. Jene 4, die energetisch am tiefsten liegen, werden im Grundzustand besetzt; welche dies sind, kann nicht ohne weiteres aus Abb. 3, also aus der Radienverteilung, abgelesen werden, da ja bei den d - und s -Plätzen die Hauptquantenzahl verschieden ist. Doch kann man die energetische Reihung aus der errechenbaren, zu jedem Platz gehörigen Ionisierungsspannung bestimmen; allerdings nur mit jener Näherung, in der diese Berechnung für Innenelektronen noch zulässig ist. Man erhält z. B. für Titan:

Elektron	3 d_1	4 s_1	3 d_2	4 s_2	3 d_3	3 d_4
A_i	54,40	33,08	28,39	25,11	13,90	2,45
r_i	0,68	1,13	0,81	1,24	1,01	1,36

Die Plätze 3 d_3 und 3 d_4 blieben somit unbesetzt und man hätte in der Außenschale die Konfiguration $3d^2 4s^2$. In dieser Art

⁹⁾ *D. R. Hartree*, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 111 (1928); vgl. auch *P. Gombás*, Die statistische Theorie des Atoms, Wien: Springer-Verlag, 1949.

kann man für den Grundzustand und für das bei der Entfernung des in ihm leichtest gebundenen Elektrons entstehende Ion eine Erwartung ableiten und mit dem spektroskopischen Befund vergleichen. Für die Elemente $Z=19$ bis 28 zeigt dies Tab. 4.

Tabelle 4. Erwartete (3. u. 6. Zeile) und beobachtete (4. u. 7. Zeile) Konfiguration vor und nach der ersten Ionisation.

19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$4s$ $4s$	$3d\ 4s$ $4s^2$	$3d\ 4s^2$ $3d\ 4s^2$	$3d^2\ 4s^2$ $3d^2\ 4s^2$	$3d^3\ 4s^2$ $3d^3\ 4s^2$	$3d^4\ 4s^2$ $3d^5\ 4s$	$3d^5\ 4s^2$ $3d^5\ 4s^2$	$3d^6\ 4s^2$ $3d^6\ 4s^2$	$3d^7\ 4s^2$ $3d^7\ 4s^2$	$3d^8\ 4s^2$ $3d^8\ 4s^2$
K^+	Ca^+	Sc^+	Ti^+	V^+	Cr^+	Mn^+	Fe^+	Co^+	Ni^+
— —	$4s$ $4s$	$3d\ 4s$ $3d\ 4s$	$3d^2\ 4s$ $3d^2\ 4s$	$3d^2\ 4s^2$ $3d^4$	$3d^3\ 4s^2$ $3d^5$	$3d^4\ 4s^2$ $3d^5\ 4s$	$3d^5\ 4s^2$ $3d^6\ 4s$	$3d^6\ 4s^2$ $3d^8$	$3d^7\ 4s^2$ $3d^9$

Man sieht, daß man zwar etwa in der Hälfte der Fälle zur Übereinstimmung mit der Erfahrung kommt, daß aber doch, wie die Nichtübereinstimmung bei der anderen Hälfte dartut und wie es ja kaum anders zu erwarten ist, in so heiklen Energiefragen das Auslangen mit der benützten Näherung nicht gefunden werden kann. Ich sehe daher in dieser unzureichenden energetischen Überlegung keinen zwingenden Einwand gegen die in § 8 vertretene Auffassung, daß die jeweils zuäußerst gelegenen d -Elektronen für den „wahren“ Radius der d -Elemente maßgebend sind.

V. Die $K\alpha$ - und $K\beta$ -Strahlung.

§ 16. *Rechenvorgang und dessen Voraussetzungen.* Bei Emission der $K\alpha_1$ -Strahlung fällt ein Elektron aus der L_{III} -Schale auf einen freien Platz in der K -Schale. *Nach* dem Sprung hat man die Konfiguration $1s^2, 2s^2, 2p^2, 2p^3$, *vor* ihm die Konfiguration $1s^1, 2s^2, 2p^2, 2p^4$; der Energieunterschied liefert die abgestrahlte Energie. Um den Energieinhalt nach und vor dem Sprung zu erhalten, wird vorausgesetzt:

a) Für die außerhalb der L -Schale gelegenen Elektronen soll es keinen Abschirmungsunterschied ausmachen, ob das Elektron in der L_{III} - oder in der K -Schale fehlt; die Abschirmung nach und vor dem Sprung soll für die Außenschalen gleich sein. Diese Voraussetzung ist plausibel und dürfte nur einen vernachlässigungswerten Fehler mit sich bringen.

b) So wie in den vorangehenden Paragraphen wird angenommen, daß die Konstanten α , σ , γ auch die Energieverhält-

nisse von Innenelektronen mit noch zureichender Näherung beschreiben.

c) Die verschiedene Konfiguration vor und nach dem Sprung soll sich nur auf den Wert von σ , *nicht* auf den von α und γ auswirken. Nach dem Sprung ist die Abschirmung der Elektronen in der L-Schale normal, vor dem Sprung gestört, derart, daß alle σ um den Betrag $\Delta\sigma$ verkleinert werden.

Es ist also die folgende Energiesummen-Differenz zu berechnen:

$$\sum[\alpha_i(Z - \sigma_i)^2 - \gamma_i] - \sum[\alpha_i(Z - \sigma_i + \Delta\sigma)^2 - \gamma_i].$$

Für $\Delta\sigma$ wird der Wert 0,815 angesetzt, d. i. die Hälfte der Abschirmung, die nach Tab. 2, Sp. 5, Zeile 3 die beiden 1s-Elektronen zur Gesamtabschirmung der äußeren Elektronen beitragen.

§ 17. *Ergebnisse.* Für die $K\alpha_1$ -Strahlung erhält man:

$$\frac{\nu}{R} = 0,726 Z^2 - 1,45 Z + 4,73 = (Z - 0,999)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{1,91^2} \right) + 4,01.$$

Zum Vergleich sei die analoge, von *Plato*¹⁰⁾ wellenmechanisch (unter willkürlichen Annahmen über Abschirmung und Quantenzahlen) erhaltene Beziehung angeführt:

$$\frac{\nu}{R} = 0,75 Z^2 - 1,79 Z + 5,64 = (Z - 1,195)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) + 4,74.$$

In beiden Fällen ist die Relativitätskorrektur, die bei großen Werten von Z beträchtlich wird, noch nicht angebracht. Der Vergleich mit der Beobachtung ergibt:

	$Z = 20$	$Z = 40$	$Z = 60$
Berechnet (<i>Plato</i>).	266	1110	2528
„ (<i>F. K.</i>).	272	1139	2600
Beobachtet	272	1162	2751

Für die $K\beta_1$ -Strahlung ($M_{III} \rightarrow K$) ergab sich:

$$\frac{\nu}{R} = 0,864 Z^2 - 2,803 Z + 9,89 = (Z - 1,626)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2,71^2} \right) + 7,61,$$

während *Plato* findet:

$$\frac{\nu}{R} = 0,889 Z^2 - 3,84 Z + 14,4 = (Z - 2,16)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) + 10,26.$$

Zur Wiedergabe von Feinheiten ist jedoch die Näherung zu schlecht. Insbesondere dürfte es die in c) steckende Vereinfachung sein, die bewirkt, daß man für $K\alpha_2$ ($L_{II} \rightarrow K$) die Beziehung

¹⁰⁾ *G. Plato, Ann. Physik 21, 745 (1935).*

$$\frac{\nu}{R} = 0,736 Z^2 - 1,056 Z + 1,071$$

erhält, die bei wachsendem Z Werte für ν/R liefert, die größer sind als jene von $K\alpha_1$, statt kleiner.

VI. Die diamagnetische Suszeptibilität χ von Atomen und Ionen.

§ 18. *Die Theorie.* Nach klassischen Überlegungen (*Langevin*) ist χ zu berechnen aus

$$\chi = -L \frac{e^2}{6 m_0 c^2} \sum \bar{r}^2 = -2,83 \cdot 10^{10} \sum \bar{r}^2. \quad (10)$$

Ersetzt man r aus Gl. (5), so erhält man

$$\sum \bar{r}^2 = a_1^2 \sum (n^*)^4 / (Z^*)^2. \quad (11)$$

Von *Slater*⁶⁾ wurde für abgeschlossene Schalen wellenmechanisch abgeleitet:

$$\sum \bar{r}^2 = a_1^2 \sum (n^*)^2 (n^* + 1/2) (n^* + 1) / (Z^*)^2 \equiv a_1^2 S. \quad (12)$$

Damit wird aus Gl. (10)

$$\chi = -0,792 \cdot 10^{-6} \cdot S. \quad (13)$$

n^* und Z^* sind dabei so definiert, daß die gesamte Energie E' einer abgeschlossenen Schale mit N' -Elektronen sich aus N' untereinander gleichen Beiträgen zusammensetzt; somit soll

$$E' = N' k_2 (Z - \bar{\sigma})^2 / (\bar{n}^*)^2 \quad (14)$$

gelten und nicht, wie es den bisher verwendeten Z^* , n^* entspräche,

$$E' = k_2 \sum [(Z - \sigma_i)^2 / (n_i^*)^2 - \gamma_i / k_2], \quad i = 1 \dots N'. \quad (15)$$

Slater setzt ohne nähere Begründung

für	$n = 1$	2	3	4	5	6
	$n = 1$	2	3	3,7	4,0	4,2

und gibt für die Ermittlung von $\bar{\sigma}$ folgendes Rezept an:

Die Elektronen werden in Gruppen zusammengefaßt, jede mit verschiedenem σ : 1 s ; 2 s, p ; 3 s, p ; 3 d ; 4 s, p ; 4 d ; 4 f ; 5 s, p ; 5 d usw. Für jede Gruppe setzt sich $\bar{\sigma}$ aus folgenden Beiträgen zusammen:

a) 0 von einer weiter außen gelegenen Schale.

b) 0,35 von jedem andern Elektron in der gleichen Gruppe (in der 1 s -Gruppe nur 0,30).

c₁) Wenn es sich um s - oder p -Elektronen handelt, 0,85, bzw. 1,0 von jedem Elektron, das in einer um $\Delta n = 1$, bzw. $\Delta n \geq 2$ tiefer liegenden Schale sich befindet.

c₂) Wenn es sich um d - oder f -Elektronen handelt, 1,0 von jedem tiefer befindlichen Elektron.

§ 19. *Die Auswertung.* Methode I: Um die Beziehung (13) einigermaßen korrekt anzuwenden, wurde folgendermaßen vorgegangen:

Als \bar{n}^* für jede Gruppe wurde das arithmetische Mittel aus den in der Tab. 2 angegebenen, zu den jeweiligen s -, p -, d -Elektronen gehörigen Einzelwerten eingesetzt; die Variation von n_i innerhalb jeder Gruppe ist ja gering und gesetzmäßig (nahezu linear, vgl. Abb. 1). s - und p -Elektronen wurden, so wie dies später von *Angus*¹¹⁾ vorgeschlagen wurde, *nicht* in eine Gruppe zusammengefaßt; das bedeutet, daß zwar die p -Elektronen von den tiefer liegenden s -Elektronen eine Abschirmung erfahren, nicht aber umgekehrt. Dagegen wurden, so wie bei *Slater* und *Angus*, sowohl die p - als die d -Elektronen in je *eine* Gruppe zusammengefaßt und nicht als etwa L_{II} und L_{III} -, bzw. M_{IV} und M_V -Gruppe getrennt behandelt. Daß dies, wenn es sich dabei um Außenschalen handelt, den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, ist unter anderem dem Umstand zu entnehmen, daß die in den §§ 4 und 10 (vgl. auch Abb. 1 und 2) erwähnten Unstetigkeiten im Gang von α , σ , γ , r in den p - bzw. d -Schalen nicht nach dem zweiten, bzw. vierten Elektron, sondern erst in der Gruppenmitte, nach dem dritten, bzw. fünften angesetzten Elektron eintreten. Handelt es sich nicht um Außenschalen, dann ist es praktisch gleichgültig, ob man mit getrennten oder vereinigten Gruppen rechnet.

Die Bestimmung der $\bar{\sigma}$ -Werte erfolgt nach (14) und (15) durch Auswertung von

$$Z - \bar{\sigma} = \bar{n}^* \left(\sum A_i / N' \cdot k_2 \right)^{1/2} \quad (16)$$

für jede einzelne Elektronengruppe, wobei die Zahlen für A_i aus der Arbeit von *E. L.* zu entnehmen oder mit den Angaben von Tab. 2 über α , σ , γ zu berechnen sind. Dabei entsteht eine Komplikation dadurch, daß, wie ja schon der Vergleich von (14) und (15) erwarten läßt, $\bar{\sigma}$ eine (allerdings geringe) Abhängigkeit von Z aufweist. Als Beispiel $\bar{\sigma}$ für die L_I -Schale:

$Z = 10 \dots \bar{\sigma} = 1,934$; $Z = 14 \dots \bar{\sigma} = 1,921$; $Z = 18 \dots \bar{\sigma} = 1,913$.

Ist, wie im Falle der Ermittlung des χ -Beitrages tiefliegender Schalen, Z groß gegen $\bar{\sigma}$, dann spielt dieser Gang praktisch keine Rolle. Die Z -Abhängigkeit des $\bar{\sigma}$, die offenbar in der Natur der Sache liegt, wird aber bedenklich, wenn der Beitrag einer Außenschale zum χ -Wert von Anionen ermittelt werden soll; auch hier, ebenso wie bei den Ionisierungsspannungen und den Ionenradien (vgl. § 12), erscheint mir das Verfahren problematisch; selbst dann, wenn die erzielten Ergebnisse dem experimentellen Befund nahekommen. — In Tab. 5 sind die nach (16) errechneten $\bar{\sigma}$ - sowie die \bar{n}^* -Werte eingetragen; für $\bar{\sigma}$ wurden, dem Verwendungszweck entsprechend, jene Werte gewählt, die sich für das zugehörige Z der abgeschlossenen

11) *W. R. Angus*, Proc. Roy. Soc. (A) 86, 569 (1932).

Schale ergaben, also für $Z=10$ bei L_I , $L_{II,III}$, $Z=18$ bei M_I , $M_{II,III}$, $Z=28$ bei $M_{IV,V}$ usw. Nur für die K-Schale wurde statt des nach (16) errechneten Wertes $\bar{\sigma}=0,296$ der theoretische Wert $5/16=0,3125$ (er entspricht etwa jenem für $Z=10$) eingesetzt.

Tabelle 5. Mittlere Abschirmungs- und Quantenzahlen (für Methode I).

	K	L_I	$L_{II,III}$	M_I	$M_{II,III}$	$M_{IV,V}$	N_I	$N_{II,III}$
σ	0,3125	1,934	5,190	8,939	12,640	20,930	25,778	29,998
\bar{n}^*	1,000	1,991	1,927	2,884	2,733	2,495	3,456	3,283
	$N_{IV,V}$	O_I	$O_{II,III}$	$N_{VI,VII}$	$O_{IV,V}$	P_I	$P_{II,III}$	Q_I
$\bar{\sigma}$	38,490	43,434	47,695	64,600	70,120	75,166	79,523	84,665
\bar{n}^*	3,007	3,827	3,700	3,159	3,464	3,910	3,908	4,401

Methode II: Eine zweite Art, Gl. (12), bzw. (13) auszuwerten, besteht darin, über die χ -Beiträge der einzelnen Elektronen direkt, ohne sie erst zu abgeschlossenen Schalen (für die (12) abgeleitet ist) zusammenzufassen, zu summieren, unter Verwendung der in Tab. 2 in Spalte 5 und 7 für σ und $x \equiv (n^*)^2 \cdot (n^* + 1/2) \cdot (n^* + 1)$ angegebenen Zahlen. Für Edelgase (vgl. die Angaben unter II in Tab. 7) und Kationen erhält man durchaus brauchbare χ -Werte und schöpft daraus die Hoffnung, auf diese Art auch für Gebilde mit nicht abgeschlossenen Schalen eine vernünftige Näherung erhalten zu können.

§ 20. *Ergebnisse.* Tab. 6 enthält die nach Methode I berechneten χ -Werte, denen die von *Angus*¹¹⁾ nach der modifizierten *Slater*-Methode (§ 19) ermittelten gegenübergestellt sind. Ernsthaftige Unterschiede zeigen sich nur bei den Zahlen für die Anionen und für die 18-Kationen. Auf ersteres lege ich wenig Gewicht wegen des meines Erachtens in diesen Fällen nur zu berechtigten Zweifels am physikalischen Sinn des Rechenverfahrens; insbesondere würde mir der Mut fehlen, die Berechnung bis zu C^{4-} , Si^{4-} , Sn^{4-} zu erstrecken, wie dies bei *Pauling* und *Angus* zu finden ist. Für wesentlicher halte ich den Umstand, daß mit den *Slaterschen* (n^* , σ)-Zahlen die χ -Werte der 18-Ionen rund doppelt so groß sind wie bei Zugrundelegung des hier abgeleiteten (\bar{n}^* , $\bar{\sigma}$)-Systems. Im Hinblick auf die notorische Kleinheit dieser Ionen (Abb. 2) erscheint es doch ganz unwahrscheinlich, daß z. B. $\chi(Ag^{1+})$ so viel größer als $\chi(Rb^{1+})$, ja sogar größer als $\chi(Cs^{1+})$ sein soll (vgl. dazu weiter unten).

Was den Vergleich mit dem Experiment anbelangt, so ist er einwandfrei wohl nur bei den Edelgasen möglich. Bei den für Ionen abgeleiteten Werten macht die vorauszusetzende Additivität, der nicht vergleichbare Aggregatzustand und die

Tabelle 6. Diamagnetische Atom- und Ionenssuszeptibilität $\chi \cdot 10^6$.

	H ¹ —		He	Li ¹ +	Be ² +	B ³ +	C ⁴ +	N ⁵ +	O ⁶ +	F ⁷ +
Angus . . F. K. I . .		9,87 9,77	1,68 1,67	0,67 0,66	0,35 0,35	0,22 0,22	0,15 0,15	0,11 0,11	0,08 0,08	0,06 0,06
	O ² —	F ¹ —	Ne	Na ¹ +	Mg ² +	Al ³ +	Si ⁴ +	P ⁵ +	S ⁶ +	Cl ⁷ +
Angus . . F. K. I . .	11,25 17,58	7,25 9,65	5,07 6,17	3,74 4,33	2,89 3,21	2,28 2,47	1,87 1,96	1,54 1,60	1,31 1,33	1,12 1,09
	S ² —	Cl ¹ —	Ar	K ¹ +	Ca ² +	Sc ³ +	Ti ⁴ +	V ⁵ +	Cr ⁶ +	Mn ⁷ +
Angus . . F. K. I . .	32,63 42,70	22,86 26,30	16,95 17,96	13,06 13,13	10,42 10,08	8,48 7,96	7,09 6,48	6,01 5,39	5,51 4,55	4,45 3,90
				Cu ¹ +	Zn ² +	Ga ³ +	Ge ⁴ +	As ⁵ +	Se ⁶ +	Br ⁷ +
Angus . . F. K. I . .				19,26 10,28	15,45 8,37	12,73 6,98	10,69 5,93	9,11 5,10	7,88 4,52	6,87 3,91
	Se ² —	Br ¹ —	Kr	Rb ¹ +	Sr ² +	Y ³ +	Zr ⁴ +	Nb ⁵ +	Mo ⁶ +	437+
Angus . . F. K. I . .	47,58 60,8	36,7 40,9	29,3 29,6	24,1 22,6	20,2 18,0	17,1 14,6	14,8 12,2	12,9 10,4	11,4 9,0	— 7,8
				Ag ¹ +	Cd ² +	In ³ +	Sn ⁴ +	Sb ⁵ +	Te ⁶ +	J ⁷ +
Angus . . F. K. I . .				42,1 18,9	33,9 15,6	28,1 13,2	23,7 11,3	20,4 9,9	17,7 8,7	15,5 7,7
	Te ² —	I ¹ —	Xe	Cs ¹ +	Ba ² +	La ³ +	Ce ⁴ +	Pr ⁵ +	Nd ⁶ +	617+
Angus . . F. K. I . .	70,6 84,7	55,3 58,6	44,8 43,6	37,2 33,8	31,6 28,1	27,1 22,6	23,6 18,7	— 16,5	— 14,3	— 12,5
				Au ¹ +	Hg ² +	Tl ³ +	Pb ⁴ +	Bi ⁵ +	Po ⁶ +	857+
Angus . . F. K. I . .				53,4 32,5	47,6 27,2	39,7 23,3	33,8 19,7	29,2 17,6	— 15,6	— 13,9

Aufteilung des Gesamtwertes auf die beteiligten Ionen die Aussage unsicher.

Was die Edelgase anbelangt, so ermöglicht Tab. 7 einen Vergleich der nach verschiedenen Methoden berechneten mit den beobachteten χ -Werten. Diese Tabelle stammt im wesentlichen aus dem Buche *Klemms*¹²⁾ und wurde nur durch die

¹²⁾ W. Klemm, *Magnetochemie*, Akad. Verl.-Ges., 1936.

Ergebnisse der statistischen Methode (*Gombás*⁹⁾) und durch die eigenen ergänzt. Ersichtlicherweise sind die statistische und die Methode *Paulings* wenig brauchbar; von den übrigen zeigen jene der beiden letzten Zeilen im Mittel die geringsten Abweichungen.

Tabelle 7. Diamagnetische Atomsuszeptibilität ($-\chi \cdot 10^6$) der Edelgase.

Methode	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Statistisches Modell . . .	—	12,9	21,1	35,8	47,3
<i>Pauling</i>	1,54	5,7	13,6	17,2	25,2
<i>Hartree-Stoner</i>	1,90	8,6	24,8	—	—
<i>Angus</i>	1,68	5,07	16,95	29,33	44,78
<i>Gans-Mrowka</i>	1,99	6,18	16,88	29,50	—
<i>F. K. I</i>	1,67	6,17	17,96	29,60	43,6
<i>F. K. II</i>	1,85	7,68	18,94	28,06	39,42
Experimentell	1,90	6,75	19,54	28,0	42,4

In Tab. 8 sind einige Beispiele (*Klemm*¹²⁾) zusammengestellt, die den Vergleich von Erwartung und Befund für Kationen gestatten. Bei den 18-Ionen liegen die experimentellen Werte zwischen den von *Angus* und mir berechneten. Wenn man aber, was vermutlich ein gesicherteres Urteil ermöglicht, statt der Absolutwerte für χ deren Verhältniszahlen betrachtet, so ergibt sich:

	$\chi(\text{Cu}^{1+})/\chi(\text{K}^{1+})$	$\chi(\text{Ag}^{1+})/\chi(\text{Rb}^{1+})$	$\chi(\text{Au}^{1+})/\chi(\text{Cs}^{1+})$
Berechnet (<i>Angus</i>) . .	1,47	1,74	1,44
„ (<i>F. K. I</i>) . .	0,78	0,84	0,96
Experimentell (<i>Kido</i>) .	1,18	0,96	1,09

Dies scheint mir dafür zu sprechen, daß das *Slatersche* (n^*, σ)-System hier versagt.

Tabelle 8. Experimentelle und Rechenwerte für $-\chi \cdot 10^6$ von Kationen.

	Li^{1+}	Na^{1+}	K^{1+}	Rb^{1+}	Cs^{1+}
Berechnet (<i>Angus</i>)	0,67	3,74	13,06	24,1	37,2
„ (<i>F. K. I</i>)	0,66	4,33	13,13	22,6	33,8
„ (<i>F. K. II</i>)	0,69	4,96	13,36	22,0	30,8
Experimentell (<i>Brindley-Hoare</i>) .	(0,7)	6,1	14,6	22,0	35,1
„ (<i>Kido</i>)	1,6	7,6	13,6	27,2	41,0
			Cu^{1+}	Ag^{1+}	Au^{1+}
Berechnet (<i>Angus</i>)			19,26	42,1	53,4
„ (<i>F. K. I</i>)			10,28	18,9	32,5
Experimentell (<i>Kido</i>)			16,0	26,2	44,9

Endlich sind noch in Tab. 9 experimentelle und Rechenwerte für Beispiele von Gebilden mit unvollständiger Schale

gegeben. Erstere stammen von *G. F.*¹³⁾ und sind der Arbeit von *Angus* entnommen.

Tabelle 9. — $\chi \cdot 10^6$ für Gebilde mit unvollständigen Schalen.

	O6 +	O4 +	O2 +	O	O2—
Berechnet (<i>Angus</i>)	0,08	1,45	3,21	6,13	11,25
„ (<i>F. K. I</i>)	0,080	—	—	—	17,58
„ (<i>F. K. II</i>)	0,082	1,35	3,64	9,26	—
Experimentell (<i>G. F.</i>)	0,08	2,09	4,09	7,19	12,6
	F7 +	F5 +	F3 +	F1 +	F1—
Berechnet (<i>Angus</i>)	0,06	1,07	2,31	4,21	7,25
„ (<i>F. K. I</i>)	0,063	—	—	—	9,65
„ (<i>F. K. II</i>)	0,064	1,00	2,51	5,50	—
Experimentell (<i>G. F.</i>)	0,063	1,52	2,95	4,98	8,10

VII. Die Polarisierbarkeit von Atomen und Ionen.

§ 21. *Die Theorie.* Für die Polarisierbarkeit, die ja schon klassisch (*Clausius-Mosotti*) ein direktes Maß des vom Teilchen eingenommenen Volumens darstellt, wird quantenmechanisch (*Kirkwood, Vinti*) der nur für kugelsymmetrische Gebilde näherungsweise gültige Ausdruck abgeleitet:

$$\alpha = \frac{4}{9 a_1 N} \left[\sum \bar{r}^2 \right]^2.$$

Nach Einsetzen von (12) erhält man mit $4 a_1^3/9 = 0,0658 \cdot 10^{-24}$:

$$\alpha = 0,0658 \cdot 10^{-24} \frac{1}{N} \cdot S^2. \quad (17)$$

N ist die Gesamtzahl der Hüllenelektronen.

§ 22. Ergebnisse.

In Tab. 10 sind die mit dem „natürlichen“ (\bar{n}^* , \bar{o})-Zahlensystem der Tab. 5 errechneten α -Werte unter *F. K. I* den von *Fajans-Joos* aus der Molrefraktion, von *Born-Heisenberg* aus der Rydberg-Ritz-Korrektion der Serienspektren und von *Pauling* aus der quantenmechanischen Theorie des quadratischen Stark-effekts ermittelten Zahlen gegenübergestellt. Bezüglich der Vertrauenswürdigkeit der Anionen-Angaben gilt das bereits früher Gesagte. Im übrigen darf wohl die Übereinstimmung als durchaus befriedigend gewertet werden. Kaum viel anders fällt eine Prüfung des *Slaterschen* Systems aus¹⁴⁾; nur bei den Anionen stimmt es merklich schlechter, doch besagt dies nur wiederum, daß diese überhaupt anders zu behandeln sind.

¹³⁾ *F. W. Gray* u. *J. Farquharson*, *Phil. Mag.* (7) **10**, 191 (1930).

¹⁴⁾ Für die vorliegenden Zwecke aus den χ -Werten von *Angus* (Tab. 6) gerechnet.

Recht wesentlich aber unterscheiden sich beide Systeme in bezug auf die Polarisierbarkeit der 18-Ionen; waren schon

Tabelle 10. Die Polarisierbarkeit ($\alpha \cdot 10^{24} \text{ cm}^3$) von Edelgasschalen.

		H ¹ —	He	Li ¹ +	Be ² +	B ³ +	C ⁴ +
<i>F. K. I</i>		4,90	0,146	0,023	0,0064	0,0037	0,0013
<i>Fajans-Joos</i>		—	0,20	0,08	0,04	0,02	0,012
<i>Born-Heisenberg</i> . .		—	0,20	0,08	—	—	—
<i>Pauling</i>		—	0,20	0,03	0,008	0,003	0,001
	O ² —	F ¹ —	Ne	Na ¹ +	Mg ² +	Al ³ +	Si ⁴ +
<i>F. K. I</i>	3,20	0,98	0,398	0,196	0,108	0,064	0,041
<i>Fajans-Joos</i>	2,75	(0,98)	0,392	0,196	(0,12)	(0,067)	(0,04)
<i>Born-Heisenberg</i> . .	—	0,99	0,392	0,21	0,12	0,035	0,043
<i>Pauling</i>	3,88	1,04	0,390	0,179	0,094	0,052	0,017
	S ² —	Cl ¹ —	Ar	K ¹ +	Ca ² +	Sc ³ +	Ti ⁴ +
<i>F. K. I</i>	11,02	4,03	1,88	1,00	0,60	0,37	0,245
<i>Fajans-Joos</i>	8,6	3,53	1,65	0,88	0,51	0,35	(0,236)
<i>Born-Heisenberg</i> . .	—	3,05	1,63	0,87	—	—	—
<i>Pauling</i>	10,2	3,66	1,62	0,83	0,47	0,29	0,185
	Se ² —	Br ¹ —	Kr	Rb ¹ +	Sr ² +	Y ³ +	Zr ⁴ +
<i>F. K. I</i>	10,8	4,87	2,56	1,49	0,94	0,62	0,43
<i>Fajans-Joos</i>	11,2	4,97	2,50	1,56	0,86	—	—
<i>Born-Heisenberg</i> . .	—	4,17	2,46	1,81	1,42	—	—
<i>Pauling</i>	10,5	4,77	2,46	1,40	0,86	0,55	0,37
	Te ² —	J ¹ —	Xe	Cs ¹ +	Ba ² +	La ³ +	Ce ⁴ +
<i>F. K. I</i>	13,9	6,69	3,69	2,22	1,54	0,99	0,68
<i>Fajans-Joos</i>	15,7	7,55	4,10	2,56	1,68	(1,3)	—
<i>Born-Heisenberg</i> . .	—	6,28	4,00	2,79	—	—	—
<i>Pauling</i>	14,0	7,10	3,99	2,42	1,55	1,4	0,73

Tabelle 11. $\alpha \cdot 10^{24}$ für 18-Ionen.

	Cu ¹ +	Zn ² +	Ga ³ +	Ge ⁴ +
<i>Angus</i>	1,39	0,89	0,61	0,43
<i>F. K. I</i>	0,40	0,26	0,18	0,13
	Ag ¹ +	Cd ² +	In ³ +	Sn ⁴ +
<i>Angus</i>	4,04	2,61	1,79	1,28
<i>F. K. I</i>	0,82	0,56	0,40	0,29
	Au ¹ +	Hg ² +	Tl ³ +	Pb ⁴ +
<i>Angus</i>	3,84	3,05	2,10	1,53
<i>F. K. I</i>	1,42	1,00	0,73	0,52

in Tab. 6 die Suszeptibilitäten, in die die Summe S nur in der 1. Potenz eingeht, beträchtlich verschieden, so bewirkt hier die

Proportionalität mit S^2 , daß die α -Werte um ein paar hundert Prozent auseinanderrücken (vgl. Tab. 11). Angaben, die einen Vergleich mit dem Experiment zulassen würden, sind mir nicht bekannt. Doch ist wohl die nach *Angus* eintretende Reihung $\alpha(\text{Ag}^{1+}) > \alpha(\text{Au}^{1+}) > \alpha(\text{Cs}^{1+})$ mehr als unwahrscheinlich.

VIII. Die van der Waalsschen Konstanten der Edelgase.

§ 23. Nach *London* gilt für das Produkt der beiden *van der Waalsschen* Konstanten a und b im Falle der Edelgase, bei denen als zwischenatomare Wirkung nur der Dispersionseffekt in Frage kommt, näherungsweise die Beziehung

$$a \cdot b = \frac{\pi^2 L^3}{3} \alpha^2 A = 0,719 \cdot 10^{72} \alpha^2 A,$$

worin α über (17), bzw. (12), A über (8) mit n^* , σ , γ zusammenhängen. Die Summe S tritt nun in der 4. Potenz auf, so daß die Probe recht empfindlich wird gegen Unterschiede in S , bzw. in χ . Auch in diesem Falle leistet, wie Tab. 12 zeigt, das natürliche $(\bar{n}^*, \bar{\sigma})$ -System mindestens das gleiche wie das *Slatersche*.

Tabelle 12. Das Produkt $a \cdot b$ der *van der Waalsschen* Konstanten.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	
<i>Angus</i> $a \cdot b$	0,62	1,80	50,3	100,8	201	in 10^{12} erg
<i>F. K. I.</i> $a \cdot b$	0,60	3,93	63,6	104,6	189	in 10^{12} erg
Experimentell $a \cdot b$	0,82	3,63	44,1	93,7	216	in 10^{12} erg
Experimentell $a \cdot b$	3,47	21,5	136,5	253,3	417	in 10^{10} dyn/cm ²
„ $b \cdot b$	23,7	16,85	32,2	39,8	51,8	in cm ³ /Mol

§ 24. *Schlußbemerkung.* Diese letzte Probe brachte natürlich nichts grundsätzlich Neues. Sie wurde aber auch weniger zu *diesem* Zweck angestellt als vielmehr des äußeren Eindruckes wegen. Oder ist es etwa nicht auch heute noch irgendwie eindrucksvoll und bemerkenswert, daß man *ohne Kenntnis zusätzlicher Atomeigenschaften* von den Ionisierungsspannungen ausgehend einen Faden spinnen kann, der über die Atomradien zu den diamagnetischen Suszeptibilitäten, zur Polarisierbarkeit und schließlich zur zwischenatomaren Dispersionskraft und den *van der Waalsschen* Edelgaskonstanten führt?

Wenn dabei auch wesentliche Verbesserungen in den Rechenergebnissen im allgemeinen nicht erreicht wurden und übrigens auch gar nicht bezweckt waren, so scheint mir doch, als ob zweierlei gewonnen wäre: Erstens die Einführung von

wohldefinierten und physikalisch begründeten Zahlen für die effektive Quantenzahl n^* und die Abschirmungskonstante σ ; Zahlen, die sich praktisch mindestens ebensogut bewähren wie die bisher verwendeten. Zweitens die Einführung von ebenso wohldefinierten „wahren“ Atomradien und die Möglichkeit, in einfachster Weise und in befriedigender Näherung Auskunft über ihren Zahlenwert und über die Ladungsverteilung in der Atomhülle zu erlangen.

Buchbesprechungen.

Die Übermikroskopie. Einführung, Untersuchung ihrer Grenzen und Abriß ihrer Ergebnisse von *B. von Borries*. 415 S. Berlin: W. Saenger. 1949.

Die Erforschung der lebenden und toten Körperwelt aus ihren kleinsten Bausteinen wird stets eines der wichtigsten Ziele jeder Naturforschung bilden. In den letzten 15 Jahren ist nun mit dem Elektronenmikroskop ein Forschungsinstrument geschaffen worden, das berufen ist, hierin neue Wege zu eröffnen. Prof. Dr. *B. von Borries*, einer der Pioniere der Übermikroskopie und Mitschöpfer des ersten technischen Gerätes, des Siemens-Übermikroskops, gibt in seinem Buche die erste zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes nach dem Kriege. Gerade aber während des Krieges hat sich die Übermikroskopie (Ü. M.) in allen Ländern zu einer machtvollen wissenschaftlichen Technik, sowohl was Geräteentwicklung wie Anwendungen betrifft, entwickelt. Die Hauptleistung des vorliegenden Buches scheint mir in der gelungenen Vereinigung zu bestehen von leicht lesbarer Darstellung, die auch der Nichtfachmann versteht, mit präzisen fachlichen Ausführungen, die in die Tiefe dringen und daher auch dem Spezialisten reichen Gewinn bringen. Dort, wo eine sparsame mathematische Behandlung unvermeidlich war, ist der Text so gefaßt, daß der Gedankengang und die Ergebnisse auch ohne Verfolgung der Formelableitungen verstanden werden können. Das Buch ist in drei Hauptabschnitte gegliedert: Einführung in die Ü. M., Grenzen der Ü. M., und Abriß der Ergebnisse der Ü. M. Es werden zunächst Wirkungsweise und Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops besprochen und die Grundlagen der Elektronenoptik in einfachster Weise auseinandergesetzt. Anschließend wird eine Darstellung der Mikroskopie hoher Auflösung mit schnellen Elektronenstrahlen gegeben, Strahlengang und Bildentstehung, die verschiedenen Verfahren der Objektvorbereitung, technische Ausführung der Übermikroskope und Grundtatsachen der Elektronenbeugung werden besprochen. Ein sehr systematisches Kapitel behandelt die verschiedenen elektronenoptischen Grenzen, die objektbedingten Grenzen und schließlich die Grenzen für die Anwendbarkeit der Ü. M. Aus dem Kapitel über die objektbedingten Grenzen kann auch der Atomphysiker vielfache Anregungen schöpfen. Denn durch die präzise und entschiedene Art der Darstellung werden ganz bestimmte Auffassungen dieses noch nicht ganz geklärten Gebietes zur Diskussion gestellt, und es scheint uns ein Verdienst der Darstellung, daß hier eher die Gefahr einer Einseitigkeit als einer Verschwommenheit der Auffassung vom Autor auf sich genommen wird. Eine eindrucksvolle Leistungsschau über die Ergebnisse der Ü. M. bringt der zweite und größere Teil des reichhaltigen Buches. Nur wer selbst so wie *von Borries* mit den einzelnen Spezialuntersuchungen, in denen das Übermikroskop erstmalig zum Einsatz kam, in so engem Kontakt stand, war in der Lage, einen so ausgezeichneten, systematischen Überblick über das ausgedehnte Gebiet zu geben. Denn der spezialisierte technische Physiker muß sich hier vielfach auf fremdes Gebiet begeben, wenn er von den übermikroskopischen Ergebnissen z. B. in der Faserstoff-Chemie, der Keramik und in Biologie und Medizin berichtet. Gerade was das letzte biologisch-medizinische Kapitel betrifft, ist hier die enge Zusammenarbeit mit dem hervorragenden Fachmann Prof. Dr. *Helmut Ruska* der Darstellung sehr zustatten gekommen. Jeder, der das Übermikroskop benützen will oder an seiner Weiterentwicklung arbeitet, jeder aber auch, der sich nur über Bau und Wirkungsweise

des Instrumentes oder über die mit ihm erzielten Ergebnisse unterrichten will, wird mit bestem Erfolg zu dem Buch von *B. von Borries* greifen. Alle werden dem jungen Verlag dankbar sein, daß er trotz der fast unüberwindlichen Schwierigkeiten des Berliner Blockadewinters dieses mit so vielen schönen Bildern ausgestattete Buch herausbringen konnte.

W. Glaser, Wien.

The Fundamentals of Electro-Magnetism. Von *E. G. Cullwick*. Zweite, korrigierte Auflage. Mit 139 Textabb., XXVI, 327 S. Cambridge: At the University Press. 1949. Geb. 18s. net.

Dieses Buch ist in erster Linie für den Praktiker geschrieben und geeignet, Studierende der Physik wie der Ingenieurwissenschaften in die grundlegenden Probleme des Elektromagnetismus einzuführen. Nach einer Behandlung des elektrostatischen Feldes und des elektrischen Stromes im 1. Kapitel werden das magnetische Feld und die elektromagnetische Induktion im 2. Kapitel dargestellt. Das 3. Kapitel behandelt das Magnetfeld des elektrischen Stromes, das 4. Kapitel den Ferromagnetismus. Das letzte und 5. Kapitel ist den elektromagnetischen Wellen gewidmet und zeigt Anwendungen des Vektorpotentials sowie des Poyntingschen Theorems. Am Schluß jedes Kapitels sind instruktive Beispiele zusammengestellt, welche den Schüler mit der Materie vertraut machen sollen. Ein Anhang beschäftigt sich mit den Maßsystemen und Dimensionen der wichtigsten Größen.

P. Urban, Graz.

Vorlesungen über höhere Mathematik. Von *A. Duschek*. Erster Band: Integration und Differentiation der Funktionen einer Veränderlichen. — Anwendungen. — Numerische Methoden. — Algebraische Gleichungen. — Grundzüge der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Mit 167 Textabb., X, 395 S. Wien: Springer-Verlag. 1949. S 78.—, geb. S 87.—; sfr. 33.90, geb. sfr. 37.80; \$ 7.80, geb. \$ 8.70; DM 26.—, geb. DM 29.—.

Das Buch ist in erster Linie für Techniker und Physiker bestimmt. Der Verfasser geht von dem Prinzip aus: der wissenschaftlich arbeitende Techniker (und Physiker) muß ein guter Mathematiker sein, wenn er den heutigen Anforderungen entsprechen soll. Daraus wird der Schluß gezogen, daß nur eine einwandfreie Darstellung der Grundbegriffe, aber ohne Vernachlässigung der Methoden, welche der Techniker in der Praxis ständig anzuwenden hat, zu diesem Ziel führen kann.

Dieses Programm bedingt, wenn die Scheu des Technikers vor der Epsilonantik beseitigt werden soll, eine gewisse Breite der Darstellung. Dadurch erklärt sich der Umfang des Werkes, welches vier Bände umfassen soll. (Zweiter Band: Funktionen von mehreren Veränderlichen, Fehlertheorie, lineare Algebra; dritter Band: Differential- und Integralgleichungen, Variationsrechnung; vierter Band: Funktionentheorie.) Besonders eingehend und liebevoll wird die Wahrscheinlichkeitstheorie (in der klassischen Gestalt) behandelt. Es wäre zu begrüßen, wenn sich der Verfasser entschließen könnte, diese Darstellung der Wahrscheinlichkeitstheorie in einem Sonderheft herauszugeben.

Ich gebe nun eine kurze Inhaltsangabe: I. Zahlen und Zahlenfolgen. II. Der Funktionsbegriff. III. Das Integral und die Ableitung. IV. Die elementaren transzendenten Funktionen. V. Ergänzungen zur Differential- und Integralrechnung. VI. Polynome, algebraische Gleichungen und rationale Funktionen. Anhang: Lösungen der Aufgaben.

Aus dem Inhaltsverzeichnis ist zu ersehen, daß auch die Teile der Algebra, welche der Techniker und Physiker braucht, berücksichtigt werden. Es war natürlich nicht zu vermeiden, daß bei einer ersten Auflage eines so umfangreichen Werkes die Darstellung an mehreren Stellen nicht ganz einwandfrei sein konnte. Ich verzichte auf die Angabe solcher Stellen, da sie bei einer zweiten Auflage leicht beseitigt werden können und sie das

Verständnis des Buches nicht beeinträchtigen. Die Ausstattung ist ausgezeichnet. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß diese Neuerscheinung zu begrüßen ist und allen Physikern und Technikern, überhaupt allen, welche Mathematik anzuwenden haben, empfohlen werden kann.

E. Hlawka, Wien.

Räumliche Welt und Zeitbestimmung. Die Ableitung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie. Von *Th. Eder*. (Erkenntnis und Besinnung: Band 5.) Mit 15 Textabb., VII, 43 S. Wien: W. Braumüller. 1948. S 10.—

Das vorliegende Büchlein beansprucht auf Grund einer Analyse der Zeitdefinition, das Gesetz von der Erhaltung der Energie auf apriorischem Wege zu begründen. Ausgehend von der Erfahrungstatsache, daß wir den Zeitablauf an der Verschiedenheit von Punktkonstellationen feststellen, wird das Zeitdifferential als die mittlere quadratische Abweichung zweier benachbarter Konstellationen von Massenpunkten der klassischen Mechanik definiert. Bezeichnet ds_k die Verschiebung des k ten Massenpunktes m_k , so kann das Zeitdifferential im Anklang an die *Gaußsche* Methode der kleinsten Quadrate durch

$$dt = k \sqrt{\frac{\sum m_k ds_k^2}{\sum m_k}}$$

definiert werden. Dabei ist von den Verschiebungen ds_k durch starre Bewegungen abzusehen, d. h. es ist das Minimum des obigen Ausdruckes zu nehmen. Aus der obigen Definition folgt notwendig $\frac{1}{2} \sum m_k \left(\frac{ds_k}{dt} \right)^2 = \text{const.}$,

d. h. die Konstanz der Summe aller kinetischen Energien der Teilchen, was Verfasser als Satz von der Erhaltung der Energie bezeichnet. Vom Standpunkt des Physikers ist hiezu zu sagen, daß die oben eingeführten Massen m_k nicht definiert sind und damit auch der Satz keinerlei reale Bedeutung hat. Es dürfte auch schwer sein, den Massenbegriff vor dem Zeitbegriff in die Mechanik einzuführen, da die Masse als quantitative Größe doch nur auf Grund der Beschleunigung oder des Impulses, also schon mit impliziter Kenntnis des Zeitdifferentials, erklärt werden kann. Ferner bezieht sich die obige Konstanz der kinetischen Energie, wie sie aus der eingeführten Definition des Zeitdifferentials notwendig folgt, lediglich auf Massenpunkte ohne Wechselwirkungsenergie, also in Anbetracht der Gravitation auf ein rein fiktives System. Durch die Bewegung eines Massenpunktes, der keinerlei Kräften unterliegt, können aber auf Grund des Trägheitsgesetzes gleiche Zeitabschnitte durch gleiche zurückgelegte Raumstrecken in einfachster Weise, und zwar unabhängig von der Masse, definiert werden. Schließlich erschöpft die Konstanz des obigen Ausdruckes — auch wenn er nicht bloß eine formale Bedeutung hätte — für Teilchen ohne Wechselwirkungsenergie keineswegs den gesamten Inhalt des Satzes von der Erhaltung der Energie. Apriorische Herleitungen von Sätzen der Physik sind eben immer nur analytische Umformungen von Definitionen. Daß es sogenannte synthetische Urteile a priori im Sinne *Kants* gibt, ist durch die Geschichte der exakten Wissenschaften (vgl. z. B. Relativitätstheorie und Quantentheorie) und durch die Mathematik (Nicht-Euklidische Geometrie) eindeutig widerlegt worden.

W. Glaser, Wien.

Leitfaden der Röntgentherapie für Studierende und Ärzte. Von *G. Frchs*. Mit 10 Textabb., IV, 74 S. Wien: Urban & Schwarzenberg. 1949. S 15. .

Das eben erschienene kleine Werk über Röntgentherapie erfüllt den Wunsch nach einem kurzen Kompendium dieses Fachgebietes, welches auch den modernen Erfahrungen auf diesem Gebiete Rechnung trägt. Der Autor behandelt den Stoff in einem allgemeinen Teil, der über die Methodik in ausführlicher und sehr klarer Art berichtet, und in einem speziellen, welcher

in kurzen, übersichtlichen Kapiteln die Therapie darlegt. Es ist dies ein Büchlein, welches wirklich für die Praxis geschrieben ist und jedem Mediziner mühelos ermöglicht, in die Materie der Röntgenologie einzudringen.

F. Böhm, Graz.

Physik für Mediziner. Von F. Hauer. Mit 498 Textabb., VIII, 397 S. Wien: Urban & Schwarzenberg. 1949. Geb. S 49.—.

Erfahrungsgemäß ist es nicht leicht, den Studenten der Medizin von der außerordentlichen Wichtigkeit gründlicher Kenntnisse aus dem Gebiete der Physik für den Mediziner, nicht nur als Forscher, sondern nicht minder als Arzt, zu überzeugen und ihm im ersten Jahre seines so vielfältigen Studiums Interesse und Freude an diesem Fache abzugewinnen. Während der ausgebildete Mediziner und vorgeschrittene Student über Fragen der physikalischen Medizin im ausgezeichneten und reichhaltigen Buch von W. Holzer¹⁾ jeglichen Aufschluß findet, fehlt es an einer leichtfaßlichen, medizinisch ausgerichteten Einführung in die Physik, wie schon das Erscheinen so mancher, meist äußerst mangelhafter „Skripten“ für dieses Gebiet zeigt. Das Lehrbuch von Lecher ist in physikalischer, vielleicht mehr noch in medizinischer Hinsicht veraltet und vermag kaum noch zu fesseln. So darf die neue „Physik für Mediziner“ als ein Buch begrüßt werden, das nach dem Vorwort des Verfassers unter Beiseitelassung aller höheren Mathematik den Lehrstoff der Physik für die Studierenden der Medizin zusammenzufassen bestrebt ist. Die flüssige Darstellung führt denn auch wirklich unbestreitbar in leichtfaßlicher Weise bis in die modernsten Teilgebiete — Atomphysik, künstliche Radioaktivität, Betatron, Zyklotron, Quantenvorgänge im biologischen Geschehen. Eine Stärke des Buches liegt — an einem wesentlichen Punkt! — in der wohl gelungenen in die Entwicklung des Lehrstoffes eingefügten Erklärung und Behandlung medizinisch-physikalischer Apparate und Methoden, insbesondere der Elektromedizin, während die Mechanik wohl ein wenig zu kurz kommt (Gravitationsbegriff und -gesetz fehlen, obgleich in der Elektrostatik darauf Bezug genommen wird, ebenso der Torsionsmodul). Wo da und dort ein wenig Mehr an Systematik das Verständnis für den Anfänger erleichtert hätte, wo die Erklärung grundlegender Begriffe nicht genügend präzise oder an untergeordneter Stelle (Definition von *T* in Kleindruckabsatz) erscheint, verrät sich die Entstehung des Buches aus Vorlesungsniederschriften. Auch sonst sind manche den Anfänger verwirrende Unzulänglichkeiten festzustellen und — gerade wegen der vorzüglichen Konzeption des Buches — zu bedauern, wie Unrichtigkeiten in der Bezeichnung von Einheiten (Hertz pro sec, Eman pro Liter²⁾, Bar = 10⁶ dyn, qcm statt cm²) und in der Wiedergabe von Namen (*v. d. Waal*, *Abbé*, *Reynold* u. a. m.), monströse Wortgebilde, wie detektieren, spiralisieren (statt wendeln), maximalst, und sonstige Abweichungen vom Herkömmlichen (Luminiszenz, Krownglas) sowie manche Druckfehler (Drehstrom- statt Drehspulinstrumente, Deutronen). Die Wolkenentstehung ist nicht „im allgemeinen“ auf Mischvorgänge und „auch“ auf adiabatische Prozesse zurückzuführen, sondern bekanntlich fast ausschließlich auf diese. Der Name des österreichischen Physikers *Loschmidt* hätte wohl gerade von diesem Forum aus verdient, an einschlägiger Stelle erwähnt zu werden. Von Ultra- γ -Strahlung spricht heute niemand mehr.

¹⁾ W. Holzer, Physikalische Medizin in Diagnostik und Therapie, Wien (1947).

²⁾ Holzer schreibt l. c. S. 468: Es ist wichtig, daß man sich über den prinzipiellen Unterschied zwischen Curie und Eman, bzw. zwischen Stat- und Mache-Einheiten grundsätzlich klar ist. Eine Emanationsmenge ist etwas wesentlich anderes als eine Konzentration der Emanation . . . Jede Abweichung von der sinngemäßen Anwendung der genannten Dosierungssysteme führt unweigerlich zu Irrtümern, bzw. zu Irreführungen.

Hervorzuheben ist der glückliche Gedanke des Verfassers, in einem Schlußkapitel den Mediziner an die für das biologische Experimentieren so wichtigen Probleme der Statistik heranzuführen.
J. Priebisch, Graz.

Colloid Science. Herausgegeben von H. R. Kruyt. II. Band: Reversible Systems. Mit Textabb., XIX, 753 S. New York-Amsterdam-London-Brüssel: Elsevier Publishing Company, Inc. 1949. Geb. hfl. 38.50.

Der eben erschienene II. Band des Werkes des bekannten holländischen Fachmannes ist in 14 Kapitel gegliedert und beschäftigt sich mit den reversiblen Systemen. Nach einer allgemeinen Einführung befaßt sich das 2. Kapitel mit der Bildung und Struktur der Makromoleküle, speziell der Bildung der Makromoleküle in der Natur und in der Praxis, der Gel- und Isogel-Formation. Im 3. Kapitel wird die Thermodynamik langer Kettenmoleküle betrachtet, wobei besonders die Entropie der Gemische, die freie Energie der polymeren Lösungen und der osmotische Druck eingehend erörtert werden. Das 4. Kapitel wendet sich den physikalischen Eigenschaften der langen Kettenmoleküle zu, wie z. B. der Viskosität usw. Während der 5. Abschnitt der Bestimmung des Molekulargewichtes von Makromolekülen gewidmet ist, behandelt der 6. makromolekulare Lösungen ohne elektrolytischen, der 7. hingegen Lösungen von elektrolytischem Charakter. Im 8. Kapitel wird die Kristallisation, im 9. werden die Umkehrungen von Ladungsphänomenen und im 10. komplexe Kolloidsysteme behandelt. Der 11. Abschnitt wendet sich der Morphologie, der 12. den Gelen, der 13. den Makromolekülsystemen mit einer chemischen Komponente und der 14. und letzte Abschnitt der Assoziation von Kolloiden zu.

Druck und Ausstattung sind friedensmäßig und wird eine wichtige Lücke in der Literatur dieser Forschungsrichtung geschlossen. Reiche Tabellen und Register erleichtern den Gebrauch bei wissenschaftlichen Arbeiten.

P. Urban, Graz.

Electronic Processes in Ionic Crystals. Von N. F. Mott und R. W. Gurney. Zweite Auflage. (The International Series of Monographs on Physics. Herausgegeben von R. H. Fowler, P. Kapitza, N. F. Mott und E. C. Bullard.) Mit 107 Textabb., XII, 275 S. Oxford: At the Clarendon Press. 1948. Geb. 25s. net.

Dieses Werk beschreibt die Entwicklung der Theorie der Bewegung der Elektronen in Kristall-Ionen. Es werden die Probleme der Elektrizitätsleitung von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet; nämlich einerseits vom Standpunkt des Verhaltens der Elektronen in Metallen, andererseits aus den Eigenschaften der Ionen in Lösungen. Ein großer Teil der vorliegenden Eigenschaften findet seine Erklärung aus Betrachtungen der Quantenmechanik. Außerdem wird gezeigt, daß die Phänomene, welche in Alkalikristallen beobachtet wurden, Licht in das Verhalten gewisser technisch wichtiger Substanzen werfen, wie z. B. der Halbleiter, photographischer Emulsion und lumineszierenden Materials. Dieses Gebiet wird in dem letzten Kapitel dieses Werkes eingehend behandelt. Die Ausführung des Werkes sowie Abbildungen und Tabellen sind in mustergültiger Weise durchgeführt. Das Werk kann jedem, der sich mit diesem wichtigen Gebiet befaßt, wärmstens empfohlen werden.

P. Urban, Graz.

The Theory of Atomic Collision. Von N. F. Mott und H. S. W. Massey. Zweite Auflage. Mit 69 Textabb., XV, 388 S. Oxford: At the Clarendon Press. 1949. Geb. 35s. net.

Seit der ersten Auflage dieses Werkes im Jahre 1933 hat sich die Theorie des Atomstoßes nebst ihren Anwendungen auf die Kernphysik sehr erweitert. Die bekannten Autoren, welche an dieser Weiterentwicklung führend beteiligt sind, haben sich der mühevollen Arbeit unterzogen, in dieser nunmehr vorliegenden zweiten Auflage alle neuen Gesichtspunkte zu berücksichtigen.

sichtigen. So enthält dieselbe eine systematische Behandlung der neuen Dispersionsmethode, welche für Kernstöße entwickelt wurde und eine weite Anwendungsmöglichkeit auf andere Kernphänomene gestattet, wie die Streuung und die Strahlungseinfangung von Neutronen und Protonen durch verschiedene Kerne. Auch die Kernspaltung wird erörtert; abgesehen von diesen Phänomenen wurde eine große Zahl von Kernzusammenstößen durch die bereits in der ersten Auflage beschriebene Standardmethode erörtert und weiterentwickelt. Es wird eine Beschreibung der Analyse der Zusammenstöße von Neutronen und Protonen mit Protonen gegeben, ausgedrückt durch die Fundamentalkraft zwischen Nukleonen, die Zusammenstöße von Neutronen und gebundenen Protonen sowie die magnetische Streuung von langsamen Neutronen. Im letzten Abschnitt wird die *Möllersche* Behandlung des Zweikörper-Stoßproblems gegeben, wobei sowohl Positronen und Mesonen als auch Elektronen Berücksichtigung finden. Das Werk stellt ein unentbehrliches Rüstzeug für jeden modernen Atomphysiker dar und kann daher allen Fachkollegen auf das wärmste empfohlen werden.

P. Urban, Graz.

Mechanische Mikroschwingungen des menschlichen Körpers. Von H. Rohrer. Mit 52 Abb., IV, 32 S. Wien: Urban & Schwarzenberg. 1949. S 30.—.

Die vorliegende Abhandlung des bekannten Wiener Psychologen gibt eine Zusammenstellung von hochinteressanten Experimenten über mechanische Schwingungen des menschlichen Körpers, mit 52 Reproduktionen der dazugehörigen Oszillogramme. Der Wert dieser Arbeit besteht in den Anregungen, die sie jedem Mediziner auf dem Gebiete der physikalischen Medizin vermittelt.

F. Böhm, Graz.

Introduction to Statistical Mechanics. Von G. S. Rushbrooke. Mit 48 Textabb., XIII, 334 S. Oxford: At the Clarendon Press. 1949. Geb. 21s. net.

Das Buch ist vor allem dazu bestimmt, den Studierenden der physikalischen Chemie als Einführung in dieses schwierige Gebiet zu dienen. Es behandelt die statistische Theorie der Gleichgewichtseigenschaften gasförmiger und kondensierter Phasen. Es werden die Grundprinzipien der statistischen Mechanik sowohl in einfacher als auch in systematischer Weise eingeführt und praktische Beispiele der Anwendung dieser Prinzipien von fundamentaler Wichtigkeit gegeben. In mehreren Anhängen werden verschiedene Hilfssätze näher beleuchtet sowie die wichtigsten physikalischen Konstanten in ihren neuesten Werten zusammengestellt. Das Buch kann den Studierenden wärmstens empfohlen werden.

P. Urban, Graz.

Einführung in die Mathematik. Von A. N. Whitehead. (Sammlung „Die Universität“: Band 3.) Mit 33 Textabb., 222 S. Wien: Humboldt-Verlag. 1948. Geb. S 18.50.

Die in England schon seit langem bekannte und beliebte Einführung des Mathematikers und Philosophen *Whitehead* wurde nun auch ins Deutsche übertragen. Das Buch bringt eine Einführung in die Begriffswelt der Mathematik, die bekanntlich gerade dem Anfänger oft ungeahnte Schwierigkeiten bereitet; es wird also hier nicht Wissen, sondern Denken gelehrt, und dies geschieht in lebendiger und klarer Form, die dem Laien wie dem Fachmann Freude bereiten wird.

H. Hornich, Graz.

Inhaltsübersicht: Der Abhandlung vorangestellt wird eine zusammenfassende Inhaltsübersicht in Kleindruck. Sie dient als einführender erster Überblick für den Leser und als Vorlage für die Referenten der Referatenblätter. Die Übersicht soll trotz gedrängter Darstellung alles enthalten, was der Verfasser an seiner Arbeit in bezug auf Problemstellung, Methodik und Ergebnisse für unerlässlich zu ihrer Beurteilung hält. Zu einer Beurteilung auch durch den Nichtfachmann!

Abbildungen: Sie müssen, wenn auch nur skizziert, doch so weit ausgeführt sein, daß für den dem Thema fernstehenden Verlagszeichner keine Unklarheiten bestehen. Jede Zeichnung ist zu beschriften; die Beschriftung soll das Lesen der Zeichnung auch ohne langes Suchen im Text ermöglichen. Sie ist, als Beschriftung der Abb. Nr. ... kenntlich gemacht, an der gewünschten Stelle des Textes einzufügen. Die Zeichenvorlage ist der Abhandlung auf gesondertem Blatt, das zwecks Vermeidung von lästigen Verwechslungen durch Autorennamen und Arbeitstitel gekennzeichnet sein soll, beizulegen. Man vergesse nicht, daß Figurenwiedergabe und Textherstellung zwei gesonderte Arbeitsgänge sind, die erst nach der ersten Korrektur zusammenlaufen.

Tabellen: Die Übersichtlichkeit einer Tabelle und damit das Erreichen ihres Zweckes kann sehr gefördert werden durch Sorgfalt in der Wahl der Überschriften sowohl für die Tabelle als Ganzes als für die einzelnen Zeilen und Kolonnen. Die gewählten Einheiten müssen klar ersichtlich, die Abkürzungen verständlich sein.

Formeln: Der Setzer versteht im allgemeinen nichts vom Sinn der Formeln und hält sich genau an die Vorlage. Korrekturen an gesetzten Formeln bedingen einen unverhältnismäßig großen Aufwand an Mehrarbeit. Unverhältnismäßig in bezug auf die geringe Mehrarbeit, die der Verfasser hat, wenn er Buchstaben und Formelzeichen deutlich und unmißverständlich schreibt, bzw. malt. — Die Formelzeichen sollen womöglich den AEF-Normen entsprechen oder den in den beiden Handbüchern der Physik verwendeten Zeichen angeglichen sein. — Längere mathematische Ableitungen sollen gegebenenfalls in einem mathematischen Anhang zusammengestellt werden; soweit gekürzt, daß der Fachmann den Rechengang übersehen und eventuell kontrollieren kann. Im Text ist raumparende Schreibweise anzuwenden, also $(a + b) / c$

statt $\frac{a + b}{c}$ oder $e - E/kT$ statt $e - \frac{E}{kT}$.

Zitate ebenso wie Anmerkungen werden als Fußnoten mit durch die Arbeit fortlaufender Numerierung (zur Erleichterung der Rückverweisung, bzw. zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen) gebracht. Als Zitatmuster (vergleiche die Handbücher oder die S.-B. der Akademie): A. J. Dempster, Nature 136, 180 (1935). Um Einheitlichkeit in den Abkürzungen der Zeitschriftenzitate zu erreichen, ist die Herausgabe eines Verzeichnisses geplant.

Korrekturen: Grundsatz muß angesichts der schwierigen Verhältnisse in der ganzen Drucklegung sein, daß sich der Autor, der seine Abhandlung veröffentlicht sehen will, stillschweigend verpflichtet, ebensoviel Sorgfalt, wie er für Literaturstudium, Rechnungen, Beobachtungen aufwendet, auch für die Niederschrift seiner Ergebnisse und die anschließende Korrekturarbeit aufzubringen; auch dann, wenn er seine Interessen bereits wieder anderen Problemen zugewendet hat.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Soeben erschienen:

Grundzüge der Tensorrechnung in analytischer Darstellung

Von

Dr. Adalbert Duschek und Dr. techn. August Hochrainer

o. Professor der Mathematik
an der Technischen Hochschule Wien

Direktions-Assistent der Elin A. G.
in Wien

In drei Teilen

II. Teil: Tensoranalysis

Mit 64 Textabbildungen. VII, 338 Seiten. 1950. S 78.—, sfr. 26.—, § 6.—, DM 24.80

Der 1943 erstmalig und 1948 in Neuauflage herausgekommene erste Teil des dreibändigen Werkes hat sich in allen Fachkreisen bestens eingeführt. Nunmehr ist der zweite Teil erschienen, der vor allem die analytische Darstellung der Feldtheorie enthält. Wenn nun auch die nähere Behandlung der speziellen Felder der Physik, die für den dritten Teil vorgesehen ist, noch nicht vorliegt, so bringt dieser Band doch alle zur praktischen Berechnung von Feldern ausreichenden Grundlagen und Hinweise. Einem vielfach geäußerten Wunsch entsprechend, wurden in zwei Anhängen die vollständigen Lösungen der Aufgaben des ersten und zweiten Teiles gebracht und ein Register beigegeben.

Früher erschien:

I. Teil: Tensoralgebra. Zweite Auflage. Mit 26 Textabbildungen. VI, 129 Seiten. 1948.

S 27.—, sfr. 12.—, § 2.70, DM 9.—

In Vorbereitung:

III. Teil: Anwendungen in Physik und Technik.

Aus den Besprechungen zum ersten Teil:

"... This book has been written by a mathematician and an electrical engineer, and its purpose is to show that tensorial methods can be used in any types of problems involving co-ordinate geometry. Whereas vectors are symbols which 'move freely in space, and only maintain their direction and orientation,' tensors are intimately related to a system of co-ordinates and to the points in space, and lead to results which can immediately be translated into components and numbers. In this first volume, the authors introduce tensorial methods gradually, and apply them to various problems of plane and solid geometry."

The Engineers Digest, London

Vorlesungen über höhere Mathematik. In vier Bänden. Von Prof. Dr. Adalbert Duschek, Wien.

Band I. Integration und Differentiation der Funktionen einer Veränderlichen. Anwendungen. Numerische Methoden. Algebraische Gleichungen. Grundzüge der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Mit 167 Textabbildungen. X, 395 Seiten. 1949. S 78.—, sfr. 33.90, § 7.80, DM 26.—

Geb. S 87.—, sfr. 37.80, § 8.70, DM 29.—

Band II. Integration und Differentiation der Funktionen von mehreren Veränderlichen. Abschluß der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Fehlertheorie. Ausgleichsrechnung. Lineare Gleichungen und Determinanten.

Band III. Gewöhnliche und partielle Differentialgleichungen. Reihenentwicklungen. Integralgleichungen. Variationsrechnung.

Band IV. Grundzüge der Funktionentheorie.

Die Bände II bis IV befinden sich in Vorbereitung, bzw. unter der Presse. Das Werk wird bis Ende 1951 vollständig vorliegen.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria